UEBER DIE

HOMOLOGEN DES PHOSPHENYLCHLORIDS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT

FREIBURG i. B.

VORGELEGT VON

CLEMENS PANEK

AUS FRIEDEK, ÖSTERR. SCHLESIEN.

1881.

DRUCK VON FERD. THIERGARTEN IN FREIBURG i. B.

SEINEN THEUREN ELTERN

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM VERFASSER

Vorliegende Arbeit wurde begonnen auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis im Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe, dessen Vorstand, Herr Hofrath Prof. Dr. K. Birnbaum, die Güte hatte, mir die hierzu erforderlichen Mittel zu gewähren, und beendet im Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.

Ich erfülle hiermit die angenehme Pflicht, diesen meinen hochverehrten Lehrern für ihre vielfache Unterstützung sowie für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Inhalts-Uebersicht.

Einleitung

Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol in Gegenwart von Chloraluminium.

I. Tolylphosphorchlorüre.

a) Para-Tolylphosphorchlorür.

b) (Ortho)- dto.

II. Tolylphosphortetrachloride.

a) Para-Tolylphosphortetrachlorid.

b) (Ortho)- dto.

III. Para-Tolylphosphoroxychlorid.

IV. Tolylphosphinige Säuren.

a) Para-tolylphosphinige Säure.

Salze, Aether und Reaktionen derselben.

Einwirkung von Chlor auf die Säure.

b) (Ortho)-Tolylphosphinige Säure.

Salze und Reaktionen derselben.

V. Tolylphosphinsäuren.

a) Para-Tolylphosphinsäure.

Salze und Reaktionen.

Einwirkung von Brom auf diese Säure. Constitution derselben und des Quecksilberditolyls (235° C.).

b) (Ortho)-Tolylphosphinsäure.

Salze und Reaktionen derselben.

VI. Oxydation der Para-Tolylphosphinsäure.

Benzophosphinsäure.

VII. Tolylphosphin.

Tolyljodphosphonium.

VIII. Xylylphosphorchlorür und dessen Derivate.

Xylylphosphinige Säure.

Xylylphosphinsäure.

Versuch mit Cymol.

Einleitung.

Aus der Reihe der den Aminen entsprechenden Derivate des Phosphorwasserstoffs waren längere Zeit hindurch nur die 1846 von Thénard[1]) entdeckten tertiären Phosphine der Fettreihe bekannt. Im Jahre 1871 gelang es A. W. Hofmann[2]) in der gleichzeitigen Einwirkung der Jodide der Alkoholradikale und von Zinkoxyd auf Jodphosphonium eine Methode aufzufinden, nach der primäre und secundäre Phosphine jedoch nebeneinander entstehen:

$$2\,PH_3.HJ + ZnO + 2\,C_2H_5J = 2\,P(C_2H_5)H_2.HJ + ZnJ_2 + H_2O.$$

$$PH_3.HJ + ZnO. + 2\,C_2H_5J = P(C_2H_5)_2H.HJ + ZnJ_2 + H_2O.$$

Beide Verbindungen lassen sich leicht trennen, weil aus den substituirten Phosphoniumjodiden die Monophosphine schon bei der Behandlung mit Wasser, die Diphosphine dagegen erst beim Erhitzen mit Natronlauge in Freiheit gesetzt werden.

Alle Versuche, nach den bekannten Methoden auch Phosphorbasen der aromatischen Reihe darzustellen, in denen der Phosphor an den aromatischen Rest gebunden ist, führten nicht zum Ziele; dagegen gelang es leicht, ein Mono- und Dibenzylphosphin[3]) zu erhalten. Hofmann beschreibt dasselbe als eine bei 180° C. siedende Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, die sich energisch an der Luft oxydirt, sich leicht in Aether und Alkohol, aber nicht im Wasser löst. Mit Jodwasserstoff gibt sie ein

[1]) Jahresbericht 1847—1848. 645.
[2]) Berichte d. d. chem. Ges. IV. 372.
[3]) „ „ „ „ V. 100.

aus concentrirter Jodwasserstoffsäure in langen Nadeln krystallisirendes Salz, das sich mit Wasser in Phosphin und Jodwasserstoffsäure spaltet. Mit Platinchlorid gibt die salzsaure Lösung einen gelben, unlöslichen Niederschlag.

In Folgendem wird gezeigt werden, dass diese Verbindung dem isomeren Paratolylphosphin bezüglich seiner Eigenschaften sehr ähnlich ist.

Versuche, eine Methode zur Darstellung echter aromatischer Phosphine in obigem Sinne aufzufinden, konnten mit Aussicht auf Erfolg erst dann unternommen werden, als es A. Michaelis 1874 gelungen war, das Phosphenylchlorid[1]) darzustellen, in welchem der Phosphor direkt an den Benzolkern gebunden ist. Es schien nun leicht zu sein, das Phosphin aus dieser Verbindung zu erhalten, indem nur die beiden Chloratome durch Wasserstoffe ersetzt zu werden brauchten. Allein die Reduktion bot unerwartete Schwierigkeiten, und erst beim Studium der Derivate des Phosphenylchlorids fand sich in der beim Erhitzen der phosphenyligen Säure eintretenden Spaltung in Phenylphosphin und Phosphorsäure ein vortheilhafter Weg zur Darstellung dieser Verbindung. Diese Zersetzung verläuft somit völlig wie die der phosphorigen Säure.

Zur Darstellung des Phenylphosphorchlorids benützte A. Michaelis zunächst zwei Wege. Nach dem einen, den er kürzlich auch auf die Fettreihe ausdehnte[2]), stellte er dasselbe dar in Gemeinschaft mit Gräff durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl[3]), nach dem anderen durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Benzol bei Glühhitze[4]).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Jhrg. VI. 602.
[2]) „ „ „ „ „ XIII. 2174.
[3]) „ „ „ „ „ VIII. 922.
[4]) „ „ „ „ „ VI. 602.

Erstere Methode ist auch für die Homologen des Benzols, bei denen natürlich Isomere zu berücksichtigen sind, allgemein durchführbar und lässt sich auch zur Darstellung der entsprechenden Arsen- und Borverbindungen benützen. So stellten W. Kelbe [1]) die Naphtyl-, Phosphor- und Arsenverbindungen, A. Michaelis und P. Becker [2]) das Phenylborchlorid, A. Michaelis [3]) die Phenylarsenchloride und W. La Coste und A. Michaelis [4]) die Tolylarsenchloride dar. Es ergab sich dabei, dass die Umsetzung beim Arsen und Borchlorid glatt verläuft unter Bildung des phenylirten Chlorids und von Quecksilberchlorid, während beim Phosphorchlorür die Umsetzung eine viel trägere war, und statt Quecksilberchlorid nur Quecksilbermonophenylchlorid gebildet wurde.

Der zweite Weg (Einwirkung von PCl_3 auf Benzol im Phosphenylapparat) ist mit Vortheil nur beim Benzol anwendbar; schon beim Toluol ist es nicht möglich, aus dem entstehenden Reaktionsprodukt ein reines Tolylphosphorchlorür zu isoliren, weil dasselbe durch die in grosser Menge entstehenden condensirten Kohlenwasserstoffe, wie Dibenzyl und Stilben verunreinigt ist, die sich durch Fraktioniren nicht entfernen lassen. Genannte Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol wurde von A. Michaelis und H. Lang [5]) studirt. Dieselben erhielten aus dem Reaktionsprodukt eine gut charakterisirte Trichlortolylphosphinsäure von noch unbekannter Constitution. Auf die Art und Weise der Darstellung dieser Säure werde ich bei der Beschreibung der von mir dargestellten tolylphosphinigen Säure zurückkommen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Jhrg. IX. 1051.
[2]) „ „ „ „ „ XIII. 58.
[3]) „ „ „ „ „ IX. 1566; X. 622.
[4]) „ „ „ „ „ XI. 1883 und W. La Coste, Inaug.-Diss. Freiburg 1879 und Annalen der Chem. Bd. 201, 18.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. Jhrg. VIII. 1316.

Um die manches Interesse bietenden Homologen des Phosphenylchlorids kennen zu lernen, war es, da die beiden genannten Wege Schwierigkeiten zeigen (erstere in der schwierigen Beschaffung der Quecksilberverbindung und der zweite in der Bildung der nicht abtrennbaren condensirten Kohlenwasserstoffe), wünschenswerth, eine möglichst bequeme und allgemein anwendbare Darstellungsmethode für diese Chlorüre aufzufinden. Dies gelang auch bei den Versuchen, die Friedel und Crafft'sche Reaktion auch auf anorganische Chloride auszudehnen.

Das Gemenge von Phosphorchlorür und Benzol, dem sublimirtes Aluminiumchlorid beigefügt ist, gibt nach längerem Kochen am Rückflusskühler neben einer harzigen Masse, deren Natur noch nicht ermittelt ist, ein Phenylphosphorchlorid, das sehr rein, namentlich frei von überschüssigem Phosphor ist, ein Vorzug, der dieses Chlorür vortheilhaft von dem im Phosphenylapparat dargestellten unterscheidet. Diese Reaktion scheint für die Benzolkohlenwasserstoffe allgemein giltig zu sein, wie aus meinen Versuchen mit Toluol, Xylol und Cymol hervorgeht.

Es lag auf der Hand, dass die Ausbeute bei dieser Reaktion sowohl von den Mischungsverhältnissen zwischen Phosphorchlorür und Kohlenwasserstoff, als auch von der Dauer ihrer gegenseitigen Einwirkung abhängig sein müsse.

In Folgendem gehe ich nun zur Beschreibung meiner Versuche über, die ich namentlich auf die Tolylphosphorchloride und deren Derivate ausdehnte, und will nur noch bemerken, dass ich es unterliess, die güngstigsten Verhältnisse für die Bildung des Phenylphosphorchlorids bei der Chloraluminiumreaktion aufzusuchen, weil sich diese Verbindung vortheilhafter im Phosphenylapparat darstellen lässt.

Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Bringt man zu einem Gemenge von Phosphorchlorür und Toluol sublimirtes Aluminiumchlorid, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur unter schwachem Erwärmen und Bildung von Gasblasen eine Einwirkung statt. Kocht man dies Gemenge, so beginnt eine sehr starke Salzsäureentwicklung, das Aluminiumchlorid, das Anfangs in der Flüssigkeit suspendirt war, löst sich allmählig auf, die ganze Masse färbt sich tief rothbraun und wird dickflüssig. Unter gewissen Bedingungen scheidet sich diese dickflüssige Masse in zwei Schichten, von denen die obere durchsichtig und hellgelb, die untere undurchsichtig, dunkelbraun und von der Consistenz eines Oeles ist.

In der oberen Schichte ist neben Phosphorchlorür und Toluol die Hauptmenge des entstandenen Tolylphosphorchlorürs, während die untere fast das gesammte Aluminiumchlorid enthält. Aus dieser unteren Schichte gelang es nach einer weiter unten beschriebenen Methode, etwas tolylphosphinige Säure abzuscheiden, was schliessen lässt, dass diese dicke Schichte wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Tolylphosphorchlorür und Chloraluminium enthält.

Bei weiterem Studium der Reaktion stellte sich heraus, dass die Ausbeute an Tolylphosphorchlorür, ausser der Verwendung bestimmter Mengenverhältnisse der Reagentien noch wesentlich von der Einhaltung gewisser Bedingungen abhängig ist.

Zum ersten Versuche wurden in je zwei Kolben

300 Gramm Toluol
300 „ Phosphorchlorür und
50 „ Aluminiumchlorid

gebracht.

Als nach dreissigstündigem Kochen die Entwicklung von Salzsäure aufgehört hatte, wurden nochmals 30 Gr. Aluminiumchlorid zugesetzt und weitere 12 Stunden gekocht. Es trat Schichtenbildung ein. Die obere, abgehobene Schichte ergab aus beiden Kolben 30 Gramm eines hochsiedenden Produktes.

Ein zweiter Versuch mit

500 Gramm Toluol
300 „ Phosphorchlorür und
50 „ Aluminiumchlorid

ergab nach fünfundvierzigstündigem Kochen ungünstige Resultate. Es trat im Kolben keine Schichtenbildung ein. Das Reaktionsprodukt war mit Toluol völlig mischbar und lieferte beim Destilliren keine hochsiedende Fraktion. Im Destillirkolben verkohle die Masse, es ging viel Phosphor und Salzsäuregas über. Zu diesem Versuche war frischbereitetes Phosphorchlorür und Aluminiumchlorid verwendet worden.

Bei weiteren Versuchen, bei welchen ich jeweils das Kochen 36 Stunden lang andauern liess, wurden erhalten aus:

150 Gr. Toluol 200 Gr. PCl_3 und 50 Gr. $AlCl_3$ — 34 Gr. Hochsiedendes
150 „ „ 200 „ „ „ 30 „ „ — 45 „ „
200 „ „ 150 „ „ „ 30 „ „ — 15 „ „
150 „ „ 200 „ „ „ 20 „ „ — fast keine Ausbeute.

In diesen vier Fällen war das Reaktionsprodukt im Kolben stets in zwei Schichten gesondert, deren untere mit Toluol nicht mischbar, doch in geringen Mengen darin löslich war.

Das günstigste, die besten Resultate liefernde Verhältniss war somit 150 Gr. Toluol zu 200 Gr. Phosphor-

chlorür und 30 Gr. Aluminiumchlorid, das nunmehr auch festgehalten wurde. Als jedoch die Versuche mit diesen Mengen der Substanzen unter Benützung frisch dargestellten Phosphorchlorürs und Aluminiumchlorids wiederholt wurden, bildeten sich die zwei Schichten nicht, und der Kolbeninhalt war mit Toluol völlig mischbar, wie dies schon beim zweiten Versuch beobachtet worden ist. Für sich destillirt, ergab es auch nichts Hochsiedendes, und der Rückstand verkohlte völlig durch das zurückgehaltene Aluminiumchlorid. Ein Theil dieses mit Toluol versetzten Kolbeninhaltes trübte sich an der Luft und sonderte sich in kurzer Zeit in zwei Flüssigkeitsschichten. Es rührte dies offenbar von der Feuchtigkeit der Luft her, denn im verschlossenen Gefäss trat diese Sonderung nicht ein. Der direkte Versuch bestätigte diese Vermuthung, denn auf Zusatz von wenig Wasser (einige Tropfen) trat sogleich die Schichtensonderung ein.

Es war somit klar geworden, dass zur Isolirung des Tolylphosphorchlorürs eine geringe Menge Wassers nothwendig sei, und dass vor der fraktionirten Destillation ein Hauptaugenmerk darauf gerichtet sein müsse, aus dem Reaktionsprodukt die harzige Substanz völlig auszuscheiden, oder besser gesagt, der harzigen Substanz durch ein Lösungsmittel das gebildete Tolylphosphorchlorür zu entziehen, ohne die harzige Masse selbst mit in die Lösung zu bekommen.

Als dieses günstigste Lösungsmittel erwies sich feuchtes Toluol, das, da es sich auch mit dem im Reaktionsprodukt enthaltenen überschüssigen Phosphorchlorür leicht mischt und mit diesem sich von der harzigen Substanz absondert, noch den Vortheil bietet, dass der Destillationsvorlauf nur ein Gemenge von Phosphorchlorür und Toluol bleibt und so gleich weiter zur Darstellung des substituirten Phosphorchlorürs verwendet werden kann, man braucht nur die Gewichtsmengen beider Reagentien in dem Gemenge zu bestimmen. Dies geschieht zu diesem

Zweck am raschesten so, dass eine gewogene Menge des Gemisches mit Wasser zersetzt, das obenauf schwimmende Toluol gemessen und die Zahl der Cubikcentimeter mit dem spec. Gewichte des Toluols (0,881) multiplizirt wird. Das Produkt gibt die Gramme Toluols an, die in der angewandten Menge des Gemisches enthalten sind; die Differenz ist das Phosphorchlorür. Es ist nun leicht zu rechnen, wieviel von dem Gemenge angewandt und wieviel noch von einem der Reagentien zugesetzt werden muss, um das gewünschte Verhältniss zu bekommen. Ich fing den Destillationsvorlauf bis 100° C. stets für sich auf und hatte an diesem ein Gemenge, dem nur wenig des leichter zugänglichen Toluols zugesetzt werden musste, um das richtige Verhältniss in der Mischung zur Verwendung zu bekommen.

Bei den Versuchen trat dort, wo länger aufbewahrtes Phosphorchlorür oder dieses abdestillirte Gemenge angewandt wurde, Schichtensonderung ein. Manchmal war allerdings die Oberschichte ganz gering, oder gar nicht vorhanden; dann war aber die dicke Masse mit Toluol nicht mischbar; solche Fälle lieferten die grösste Ausbeute.

Durch diese Erfahrungen bildete ich mir folgendes Verfahren aus, das bei Darstellung des ganzen, zu dieser Untersuchung nöthigen Tolylphosphorchlorürs eingehalten wurde. Ich will noch vorausschicken, dass das wiederholte Ausschütteln und Absitzenlassen des Reaktionsproduktes nur den Zweck hat, das chloraluminiumhaltige Harz aus der Lösung möglichst zu entfernen.

150 Gramm Toluol, 200 Gramm Phosphorchlorür und 30 Gramm Aluminiumchlorid werden in einem Kolben zusammengebracht und mit kleiner Flamme im Sandbade am Rückflusskühler 36 Stunden lang erhitzt. Die Entwicklung von Salzsäure, die anfangs sehr stark eintritt, hört bis zu diesem Zeitpunkt nahezu ganz auf. Das Volumen der Flüssigkeit im Kolben nimmt bedeutend ab, und die Flüssigkeit selbst sondert sich in der Regel

in zwei Schichten. Ohne Rücksicht darauf, ob eine solche Schichtensonderung eintritt oder nicht, fügt man dem Kolbeninhalt ungefähr das doppelte Volum Toluol, dann 1 bis 1½ C. C. Wasser zu und erwärmt kurze Zeit. Hierauf bringt man die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und lässt sie darin während 24 bis 36 Stunden offen bis zur eingetretenen völligen Klärung stehen, entfernt das ausgeschiedene harzige Oel und destillirt ab, was unter 120° C. übergeht. Diesen Rückstand mischt man wieder mit soviel Toluol, bis eine starke Trübung eingetreten, und lässt wieder im Scheidetrichter offen stehen, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden ist, wozu in der Regel 12 bis 18 Stunden genügen. Der Bodensatz wird abermals sorgfältig entfernt, die grösste Menge des Toluols bis ca. 130° C. abdestillirt und der Rückstand endlich der fraktionirten Destillation im Kohlensäurestrome unterworfen.

Das ausgeschiedene, gesammelte, harzige Oel kann noch mehrmals mit Toluol ausgeschüttelt werden und liefert, in gleicher Weise wie die Hauptmenge behandelt, noch bis zu 10 Gramm Tolylphosphorchlorür.

Bei genauer Einhaltung dieses Verfahrens erhält man im Durchschnitt 50 Gramm der Verbindung auf angewandte 30 Gramm Aluminiumchlorid. Im günstigsten Fall zuweilen 60 Gramm, zuweilen kam es jedoch auch vor, dass die Ausbeute 30 Gramm nicht überschritt.

Die vielfach erwähnte, mit Toluol ausgeschüttelte harzige Flüssigkeit enthält neben sämmtlichem Chloraluminium noch viel Toluol und Phosphorchlorür, die sich durch Destillation bis 130° C. grösstentheils entfernen lassen. Der dicke Rückstand raucht an der Luft und erstarrt mit wenig Wasser; mit mehr Wasser zersetzt er sich unter heftiger Reaktion und Abscheidung eines zähen Harzes, während der grösste Theil des Chloraluminiums in Lösung geht. Das so gewonnene Harz löst sich beim Kochen in Ammoniak auf, wobei alle

noch darin enthaltene Thonerde zurückbleibt, und wird aus der filtrirten Lösung desselben durch Salzsäure wieder ausgefällt. Es ist dann viel heller und compakter, und lässt sich leicht durch Abspülen mit Wasser von aller anhaftenden Salzsäure befreien. Löst man es dann abermals in Ammoniak, so hinterbleiben die letzten Reste von mineralischen Verunreinigungen, und das Filtrat, auf dem Wasserbade eingedampft, wird honiggelb, durchsichtig und nahezu fest. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich, und aus dieser Lösung wird mit Aether (etwa dem 50fachen vom angewandten Alkohol) ein weisses, krystallinisches Pulver ausgefällt, das vom Wasser und Alkohol leicht aufgenommen wird. Dieses Krystallpulver war die einzige reine Verbindung, die ich aus dem Harzrückstande isoliren konnte, und erwies sich seinen physikalischen Eigenschaften nach sowie durch die charakteristische Reaktion mit Eisenchlorid als das Ammoniumsalz der tolylphosphinigen Säure. Die freie Säure wurde daraus nach Ueberführung des Ammoniumsalzes in das Kaliumsalz durch Zersetzung desselben mittelst Salzsäure frei gemacht und aus dem eingedampften Rückstande mittelst absoluten Alkohols ausgezogen. Aus dieser Lösung krystallisirte die Säure in den ihr eigenthümlichen quadratischen Platten, die den richtigen Schmelzpunkt 104—105° C. zeigten.

Da in der ursprünglichen harzigen Flüssigkeit alles freie Tolylphosphorchlorür durch Ausschütteln mit Toluol entfernt war, musste also eine Doppelverbindung von Tolylphosphorchlorür und Chloraluminium darin enthalten sein. Auch hier scheint also das Chloraluminium in der Weise zu wirken, dass es sich mit einem Theil der entstandenen Verbindung vereinigt.

I. Tolylphosphorchlorüre.

Das über 200° C. siedende Reaktionsprodukt der Chloraluminiumreaktion wurde, wie schon erwähnt, der fraktionirten Destillation im Kohlensäurestrome unterworfen. Es wurden zwei Fraktionen, die eine, kleine von 236—240° C., die andere, grössere von 240—250° C. siedend, erhalten, in welchen das gebildete Tolylphosphorchlorür enthalten sein musste. Dieselben waren gelbe, durch ausgeschiedenen Phosphor getrübte Flüssigkeiten, die trotz wiederholter Destillation keinen constanten Siedepunkt zeigten. Es lag nahe, anzunehmen, dass vielleicht ein Gemenge von isomeren Verbindungen darin vorliege und darum wurden zur eventuellen Trennung derselben beide Fraktionen in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee bis auf — 18° C. abgekühlt. Dadurch erstarrten sie zu einer blätterig krystallinischen Masse, die von einer öligen Flüssigkeit durchtränkt war. Um letztere zu entfernen, wurde von der Krystallmasse, nachdem sie etwa zur Hälfte aufgethaut war, die anhängende Flüssigkeit in einem Glascylinder mit Hilfe eines durch den luftdicht schliessenden Gummistopfen hindurchgehenden durchlöchterten Stempels abgepresst und abgegossen. Aus dem flüssigen Antheile konnten durch Wiederholung dieser Manipulation noch weitere Mengen der beim Abkühlen leicht krystallisirenden Verbindung abgeschieden werden. Die gesammelten Krystalle wurden geschmolzen, von Neuem zum Erstarren gebracht, abgepresst und abgegossen und durch häufige Wiederholung dieses Verfahrens, das man vielleicht fraktionirtes Ausfrieren nennen könnte, schliesslich die ganze Masse beider Fraktionen in zwei Theile geschieden, deren einer constant bei + 25° C. schmolz, während der andere nur bei sehr starkem Abkühlen eine voluminöse Krystallmasse ausschied, aus der sich auch durch Auspressen in der angegebenen Weise nichts Festes mehr erhalten liess. Das verschiedene Aus-

sehen und Verhalten beider Theile konnte den Glauben an das Entstehen zweier isomeren Verbindungen bei dieser Reaktion nur bestärken und dies um so mehr, als auch beide Theile constant verschiedene Siedepunkte zeigten.

Die feste Verbindung siedete bei 245° C., die flüssige zwei Grad niederer, 243° C.

Letztere erwies sich jedoch beim Studium der weiteren Derivate desselben als ein Gemisch des festen Chlorürs mit einer geringen Quantität eines niedrigersiedenden, nicht abtrennbaren Kohlenwasserstoffs, der das völlige Erstarren des Chlorids verhinderte. Vielleicht enthält diese flüssige Fraktion auch etwas von dem weiter unten beschriebenen flüssigen (Ortho-) Tolylphosphorchlorür, es konnte dies aber nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Beim Zersetzen dieser Fraktion mit Wasser und Ammoniak bleibt der Kohlenwasserstoff in braunen, öligen Tropfen am Boden des Gefässes ausgeschieden. Die Mengen desselben waren aber zu gering, als dass sie einer Untersuchung hätten unterzogen werden können.

Chlorbestimmungen in dem flüssigbleibenden Tolylphosphorchlorür von verschiedenen Destillationen.

Dieselben wurden stets so ausgeführt, dass das Chlorür in einem Glaskügelchen in einen hermetisch verschlossenen Cylinder, welcher Wasser und Ammoniak enthielt, gebracht, das Kügelchen durch Schütteln zertrümmert und so das Chlorür zersetzt wurde. Wenn die auftretenden Nebel verschwunden waren, wurde von den Glasscherben abfiltrirt, das Filtrat mit Silbernitrat gefällt und hierauf, um die reduzirende Wirkung der tolylphosphinigen Säure zu paralysiren, mit Salpetersäure versetzt und so lange gekocht, bis der anfangs braune Niederschlag sich zusammenballte und rein weiss zu Boden setzte.

I. 0,5197 Gr. angew. $C_7H_7PCl_2$ gaben 0,739 Ag Cl = 0,183 Gr. Cl.
II. 0,413 „ „ „ „ 0,5892 „ = 0,1457 „
III. 0,332 „ „ „ „ 0,4775 „ = 0,1181 „
IV. 0,3796 „ „ „ „ 0,5382 „ = 0,1331 „

berechnet für:	gefunden			
$C_7H_7PCl_2$	I.	II.	III.	IV.
Cl = 36,78%	Cl = 35,21%.	35,27%.	35,57%.	35,08%.

a) Chlorbestimmungen im festen Tolylphosphorchlorür.

I. Durch Zersetzung mit Wasser und Ammoniak ausgeführt, gab die Chlorbestimmung folgende Zahlen:

0,4116 Gr. angew. Subst. lief. 0,6042 Gr. Ag Cl = 0,14948 Gr. Cl.

II. Methode nach Carius:

0,4616 Gr. angew. Subst. lief. 0,6774 Gr. Ag Cl = 0,1676 Gr. Cl.

b) Kohlenstoff und Wasserstoffbestimmung im festen Tolylphosphorchlorür.

I. 0,3994 Gr. angew. Subst. mit chromsaurem Blei im Schiffchen verbrannt, lieferten:

0,6338 Gr. CO_2 entsprechend 0,172854 Gr. C. und
0,1346 Gr. H_2O „ 0,01495 Gr. H.

Berechnet für $C_7H_7PCl_2$:	gefunden	
C = 43,52%.	C = 43,27.	—
H = 3,64%.	H = 3,74.	—
Cl = 36,78%.	Cl = 36,31.	36,31.
P = 16,06%.	P = —	—
100,—		

Diesen Analysen nach konnte die Verbindung entweder Benzylphosphorchlorür $C_6H_5CH_2PCl_2$ oder Tolylphosphorchlorür $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\PCl_2\end{matrix}$ sein.

Da zunächst die Spaltung des Chloradditionsproduktes, auf die ich noch später genauer eingehen werde, keine entscheidenden Resultate lieferte, griff ich zu dem Auskunftsmittel, mir aus Verbindungen von bekannter Constitution Tolylphosphorchlorüre darzustellen und durch Vergleichung der so erhaltenen mit dem bereits vorhandenen Festen diese Frage zu entscheiden.

Zu diesem Zwecke stand mir nur die Methode der Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Quecksilberditolyl zu Gebote. Ich stellte mir das nöthige Quecksilberditolyl aus dem Gemisch von Para- und Ortho-Bromtoluol, wie es direkt beim Bromiren des Toluols erhalten wird, in bekannter Weise durch 1—1½%iges Natriumamalgam her und trennte beide Isomere in der von Ladenburg angegebenen Weise. Ich erhielt das bei 235° C. schmelzende Para-Quecksilberditolyl in vorwiegender, das bei

107° C. schmelzende, in Tafeln krystallisirende (Ortho-) Quecksilberditolyl in geringer Menge.

Nach den Versuchen von A. Michaelis und Graeff[1]) wirkt Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl nur in zugeschmolzenen Röhren bei 180° C. ein, ohne dass eine völlige Umsetzung eintritt. Ich musste annehmen, dass die Reaktion beim Quecksilberditolyl auch nur unter solchen Bedingungen vor sich geht, und schloss darum 5 Gramm des bei 235° C. schmelzenden Quecksilberditolyls mit der ca. zehnfachen Menge von Phosphorchlorür in Glasröhren ein. Das Phosphorchlorür war vor der Verwendung zur Entfernung anhängender Salzsäure längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und dann abdestillirt worden. Eine Steigerung der Temperatur bei dieser Reaktion schien mir nicht unzweckmässig. Ich erhitzte darum rasch auf 220—230° C. und erhielt die Temperatur während 48 Stunden auf dieser Höhe. Nach dem Abkühlen wurde die schwach gebräunte Flüssigkeit von den in grosser Menge gebildeten spiessigen Krystallen, die nochmals mit Phosphorchlorür nachgewaschen wurden, abgegossen und der fraktionirten Destillation im Kohlensäurestrome unterworfen. Ich erhielt auf diese Weise aus drei Röhren also aus 15 Gramm Quecksilberditolyl, nachdem das Phosphorchlorür abdestillirt war, 10 Gramm einer über 240° C. siedenden, trüben Flüssigkeit. Die Trübung rührte von gelöstem und mit übergegangenem, beim Abkühlen sich ausscheidendem $HgCl_2$ her. Dieses Resultat war quantitativ äusserst günstig. Eine beiläufige Bestimmung ergab 0,6 Gramm $HgCl(C_7H_7)$; alles übrige der Krystalle war $HgCl_2$. Demnach konnte von angewandten 5 Gr. Quecksilberditolyl sich höchstens 1 Gr. in Quecksilbermonotolylchlorid und Tolylphosphorchlorür umgesetzt haben, alles Uebrige direkt in $HgCl_2$ und Tolylphosphorchlorür.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. VIII. 922.

Den Vorgang versinnlicht folgende Gleichung:

$$Hg<\begin{matrix}C_7\,H_7\\C_7\,H_7\end{matrix} + 2\,P\,Cl_3 = 2\,C_7\,H_7\,P\,Cl_2 + Hg\,Cl_2.$$

Nach dieser Erfahrung ist eine rasche Steigerung der Temperatur bis auf 230° C. zur Erlangung grosser Ausbeuten sehr zu empfehlen.

Das trübe, über 240° C. siedende Destillat wurde nach dem Absitzen abgegossen und abermals der Destillation im Kohlensäurestrome unterworfen. Nach wiederholtem Destilliren bekam ich ein von $HgCl_2$ freies Tolylphosphorchlorür, das beim Abkühlen fest wurde, bei gewöhnlicher Temperatur fest blieb und constant bei 245° C. siedete.

Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

a) Kohlenstoff und Wasserstoffbestimmung

0,3126 Gr. Subst. (im Schiffchen mit chromsaurem Blei verbrannt) lieferten
0,4941 Gr. CO_2 entsprechend 0,13475 Gr. C. und
0,1114 Gr. H_2O „ 0,01237 Gr. H.

b) Chlorbestimmung

(Durchs Zersetzen mit Wasser und Ammoniak.)
0,558 Gr. Subst. lief. 0,836 Gr. $AgCl = 0,206$ Gr. Cl.

Berechnet für $C_7H_7PCl_2$	gefunden
C = 43,52%	C = 43,10.
H = 3,64%	H = 3,95.
Cl = 36,78%	Cl = 36,91.
P = 16,06%	P = —
100,—	

Dieses aus dem bei 235° C. schmelzenden Quecksilberditolyl erhaltene Tolylphosphorchlorür ist fest und zeigt denselben Schmelz- und Siedepunkt wie das durch die Chloraluminiumreaktion erhaltene und ist damit, wie die weiteren Derivate noch zeigten, identisch. Beide sind, wie die Spaltung der daraus dargestellten Tolylphosphinsäure bestätigte, Para-Tolylphosphorchlorüre.

a) Para-Tolylphosphorchlorür.

$$C_6\ H_4 < \begin{matrix} C\ H_3\ (1) \\ P\ Cl_2\ (4). \end{matrix}$$

Dasselbe ist eine farblose Krystallmasse, die sich in nicht ganz damit gefüllten Gefässen in langen Nadeln an den Wänden emporzieht, bei 25° C. schmilzt und bei 245° C. (uncor.) unzersetzt siedet; nur gegen Ende der Destillation tritt Bräunung der siedenden Flüssigkeit ein. Zweckmässig ist es, die Destillation im Kohlensäurestrome auszuführen.

Das Para-Tolylphosphorchlorür raucht schwach an der Luft, stärker im geschmolzenen Zustande und färbt sich dabei wie im Lichte schwach gelb. In trockenem Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich und verhält sich in jeder Beziehung ähnlich dem Phenylphosphorchlorür. Mit Wasser, sowie mit Alkohol zersetzt es sich heftig unter starker Erwärmung der Gleichung entsprechend:

$$CH_3\,C_6H_4\,P\,Cl_2 + 2H_2O = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ PO_2\,H_2 \end{matrix} + 2\,H\,Cl.$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C\,H_3 \\ P\,Cl_2 \end{matrix} + 2C_2H_5\,OH = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ PO_2H_2 \end{matrix} + 2\,C_2\,H_5\,Cl.$$

Die hierbei gebildete tolylphosphinige Säure $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ PO_2\,H_2 \end{matrix}$ ist in Wasser nur schwer löslich und scheidet sich darum am Boden als rasch erstarrendes Oel ab. Wenn das zur Zersetzung dienende Wasser nicht in weit überschüssiger Menge vorhanden, oder dasselbe nicht genügend gekühlt ist, erfolgt eine geringe Abscheidung von amorphem Phosphor.

Das Tolylphosphorchlorür addirt Chlor und Brom unter starkem Erhitzen. Ueberschuss dieser Halogene verursacht Spaltungen in Phosphorhalogenür und gechlortes respektive gebromtes Toluol.

b) (Ortho-) Tolylphosphorchlorür.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ PCl_2 & (2). \end{matrix}$$

Dasselbe wurde durch die Quecksilberditolylreaktion erhalten, indem das in Tafeln krystallisirende Quecksilberditolyl vom Schmelzpunkt 107° C. mit PCl_3 in Röhren eingeschlossen und erhitzt wurde.

Die Verhältnisse, wie überhaupt sämmtliche Bedingungen zur Durchführung der Reaktion wurden mit Ausnahme der Temperaturhöhe wie beim Paratolylphosphorchlorür eingehalten. Das (Ortho-) Quecksilberditolyl löst sich leicht in dem Phosphorchlorür auf und braucht zur Umsetzung darum nur die Temperatur von 180—190° C. Ich erhielt bei derselben aus 20 Gr. (Ortho-) Quecksilberditolyl 15 Gr. nahezu reines (Ortho-) Tolylphosphorchlür. Auch dieses musste zur Befreiung von gelöstem Quecksilberchlorid vom Bodensatz abgegossen und öfters destillirt werden.

Dasselbe ist dann eine farblose Flüssigkeit, die selbst beim Abkühlen nicht erstarrt, sich im Lichte und an der Luft gelblich trübt und constant bei 244° C. (uncor.) siedet. Die sonstigen Eigenschaften entsprechen völlig denen des Para-Tolylphosphorchlorürs. Die durch Zersetzung des (Ortho-)Tolylphosphorchlorürs gebildete (ortho-) tolylphosphinige Säure erstarrt jedoch nicht.

Die Analyse dieses Chlorürs gab folgende Zahlen:

a) Kohlenstoff und Wasserstoffbestimmung.

I. 0,2978 Gr. Subst. im Schiffchen mit Bleichromat verbrannt, lieferten:
0,4684 Gr. CO_2 entsprechend 0,127746 Gr. C. und
0,1055 Gr. H_2O „ 0,01172 Gr. H.

II. 0,4272 Gr. angew. Subst. lieferten:
0,6770 Gr. CO_2 entsprechend 0,184634 Gr. C.
0,1500 Gr. H_2O „ 0,01666 Gr. H.

b) Chlorbestimmung.

(Ausgeführt wie bei den vorhergehenden Chloriden.)

II. 0,2649 Gr. Subst. gaben:

0,3918 Gr. Ag Cl entsprechend 0,096926 Gr. Cl.

Berechnet für:	gefunden:	
$C_7 H_7 P Cl_2$	I.	II.
C = 43,52%	C 42,89	43,21
H = 3,64%	3,93	3,90
Cl = 36,78%	—	36,59
P = 16,06%	—	—
100.		

II. Tolylphosphortetrachloride.

Leitet man über die beiden eben beschriebenen Tolylphosphorchlorüre trockenes Chlorgas, so addiren dieselben dieses gleich dem Phosphorchlorür und dem Phosphenylchlorid unter starkem Erhitzen, das sich, falls nicht gehörig gekühlt oder falls der Chlorstrom zu heftig wird, derart steigert, dass Spaltungen eintreten, die die Reinheit des Produktes sowohl, wie die Quantität der Ausbeute stark beeinflussen. Das Endprodukt dieser Reaktion sind die entsprechenden Tolylphosphortetrachloride.

$$C_7 H_7 P Cl_2 + 2 Cl = C_7 H_7 PCl_4.$$

a. Para-Tolylphosphortetrachlorid.

$$C_6 H_4 \begin{cases} C H_3 (1) \\ P Cl_4 (4). \end{cases}$$

Dieses wird aus dem Para-Tolylphosphorchlorür auf die eben erwähnte Weise dargestellt, wobei man die Vorsicht beobachten muss, das Einleiten von Chlor in einem leicht zugänglichen, festen Kölbchen vorzunehmen, da ein öfteres Durchstechen und Durcharbeiten der erstarrenden Masse nothwendig ist; ferner ist zu empfehlen, nie zu grosse Quantitäten des Tolylphosphorchlorürs auf einmal zu verarbeiten, weil hierdurch eine Ueberhitzung der Masse eintritt und Verluste unvermeidlich werden.

Selbstverständlich ist es, dass das Chlor nur in einem mässigen Strome auf die Oberfläche des gleich beim Beginn des Einleitens schmelzenden Para-Tolylphosphorchlorürs geleitet werden darf.

Das so dargestellte Para-Tolylphosphortetrachlorid ist eine sehr harte, hellgelbe, dem Phosphorpentachlorid nicht unähnliche Masse, die sich in trockenem Benzol leicht löst und aus der concentrirten Lösung in zugespitzten Säulchen krystallisirt. Es schmilzt bei 42° C., zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst unter Bildung des Paratolylphosphoroxychlorides $C_7 H_7 PO Cl_2$. Mit Wasser zusammengebracht, entsteht ebenfalls zuerst Tolylphosphoroxychlorid, das aber bald in Tolylphosphinsäure übergeht:

$$C_7 H_7 P Cl_4 + H_2 O = C_7 H_7 PO Cl_2 + 2 H Cl$$

$$C_7 H_7 PO Cl_2 + 2 H_2 O = C_7 H_7 PO{<}^{OH}_{OH} + 2 H Cl.$$

Mit trockenem Schwefeldioxyd SO_2 zerfliesst das Tolylphosphortetrachlorid ebenfalls unter Bildung von Thionylchlorid und Tolylphosphoroxychlorid:

$$C_7 H_7 P Cl_4 + SO_2 = C_7 H_7 PO Cl_2 + SO Cl_2.$$

Um die Zusammensetzung des Tetrachlorids festzustellen, wurde die Menge des von dem Paratolylphosphortetrachlorid aufgenommenen Chlors bestimmt. Dies geschah in einem mässig grossen Reagensglas, das mit einem dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen war. Durch eine der Bohrungen ging die Zuleitungsröhre bis nahe an die Oberfläche des Chlorürs, durch die zweite ein Ableitungsrohr. In der dritten Bohrung sass eine kurz unter dem Stopfen abgeschnittene, oben zugeschmolzene, weite Röhre, welche zur Aufnahme des aus dem Reagensglase ragenden Glasstabes, der zum Durcharbeiten des Chlorids bestimmt war, diente. Durch ein Stückchen Gummischlauch, das über die Zu- und Ableitungsröhre gezogen werden konnte, wurde der völlige Verschluss des Apparates bewirkt.

Es wurde zunächst in diesem Apparat über das gewogene Chlorür soviel Chlor unter mehrmaligem Durcharbeiten desselben geleitet, bis es sich nicht mehr erwärmte und eine gelbe Farbe von überschüssigem Chlor annahm, und hierauf zur Entfernung dieses Ueberschusses so lange ganz trockene Kohlensäure übergeleitet, bis zwei hintereinander vorgenommene Wägungen keine erhebliche Abnahme des Gewichtes zeigten.

1,1228 Gramm $C_7 H_7 P Cl_2$ zeigten eine Gewichtszunahme von 0,3832 Gramm, während sie der Formel $(C_7 H_7 P Cl_2 + Cl_2)$ nach 0,3829 Gramm betragen müsste.

Beim Erhitzen des Paratolylphosphortetrachlorids im offenen Rohr tritt eine theilweise Zersetzung desselben in freies Chlor und Tolylphosphorchlorür ein; beim Erhitzen in zugeschmolzenem Rohr wird der aromatische Rest vom Phosphor abgespalten. Letztere Reaktion im geschlossenen Rohr wurde genau verfolgt.

Die Röhren, in denen das Tolylphosphortetrachlorid eingeschlossen und auf 200° C. erhitzt worden war, zeigten beim Oeffnen starken Druck, veranlasst durch entstandene Salzsäure. Der braune flüssige Inhalt derselben wurde bis auf 120° C. abdestillirt Das Destillat war fast nur Phosphorchlorür. Der Rückstand im Destillirkölbchen wurde mit viel Wasser zersetzt; er reagirte heftig mit demselben unter Entwicklung von Salzsäure, während sich am Boden des Gefässes ein dunkles Oel abschied, das abgetrennt und mit Ammoniak behandelt wurde. Es löste sich nicht und erwies sich seinen physikalischen Eigenschaften zufolge als ein gechlorter Kohlenwasserstoff.

Aus dem zur Zersetzung dienenden Wasser schieden sich beim Abkühlen perlmutterglänzende Blättchen aus, die den Schmelzpunkt 104° bis 105° C. zeigten und durch die Eisenchloridreaktion als tolylphosphinige Säure $C_7 H_7 P O_2 H_2$ erkannt wurden. In der ursprünglichen

Flüssigkeit musste also vor der Zersetzung mit Wasser neben dem Kohlenwasserstoff noch Tolylphosphorchlorür enthalten gewesen sein.

Zur Untersuchung des gechlorten Kohlenwasserstoffs, welcher der ganzen Reaktion zufolge nur ein mehrfach gechlortes Toluol sein konnte, wurde derselbe mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt. Der so entstandene feste Kuchen, die gebildete gechlorte Benzoësäure, wurde in kohlensaurem Natron gelöst und durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt. Nach der Sublimation des Niederschlags gab eine Chlorbestimmung (durch Glühen mit Aetzkalk ausgeführt) folgende Resultate:

I. 0,1982 Gr. Subst. gaben 0,2038 Gr. Ag Cl entsprechend 0,0504 „ Cl.

II. 0,2165 „ „ „ 0,2293 „ Ag Cl „ 0,0567 „ Cl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_4ClCOOH$.	I.	II.
Cl = 22,68%	Cl = 25,44%	26,10%.

Diesen Zahlen zufolge lag augenscheinlich eine Monochlorbenzoësäure vor, die durch etwas höher gechlorte Säure verunreinigt war. Der gefundene Schmelzpunkt des Sublimats (232° C.) bestätigt diese Ansicht.

Im Spaltungsprodukte musste demnach mindestens ein Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ enthalten gewesen sein, da die Röhren beim Oeffnen starken Druck von Salzsäure gezeigt hatten, also das zunächst entstandene Monochlortoluol $C_6H_4{<}^{Cl}_{CH_3}$ chlorirt sein musste.

Die Spaltung verläuft somit in folgendem Sinne:

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{PCl_4} = C_6H_4{<}^{CH_3}_{PCl_2} + Cl_2$$

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{PCl_4} = C_6H_4{<}^{CH_3}_{Cl} + PCl_3$$

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{Cl} + Cl_2 = C_6H_4{<}^{CH_2Cl}_{Cl} + ClH.$$

Zusammengezogen:

$$2\left(C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\PCl_4\end{matrix}\right)=C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Cl\\Cl\end{matrix}+C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\PCl_2\end{matrix}+PCl_3+HCl.$$

Für die Constitution des Tolylphosphortetrachlorids war die hier gebildete Monochlorbenzoësäure nicht entscheidend, denn sowohl ein Benzyl- als auch ein Tolylphosphortetrachlorid konnten diese Verbindung geben.

$$C_6H_5--CH_2-PCl_2+4\,Cl=C_6H_4Cl.CH_2Cl+PCl_3+HCl.$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\PCl_2\end{matrix}+4\,Cl=C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\,Cl\\Cl\end{matrix}+PCl_3+HCl.$$

Das Tolylphosphorchlorür addirt auch Brom unter Erwärmung und erstarrt damit zu einer fleischrothen, festen Masse, die mit einem Ueberschuss des Broms unter Zischen in ein gebromtes Toluol und Phosphorhalogenür zerfällt.

b. (Ortho-) Tolylphosphortetrachlorid.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\ (1)\\PCl_4\ (2).\end{matrix}$$

Auf dieselbe Weise gewonnen wie die Para-Verbindung, gab dasselbe bei Bestimmung der Gewichtszunahme im Chlorstrom folgende Zahlen:

1,368 Gr. angew. Ortho $C_7H_7PCl_2$ zeigten in dem schon beim Para-Tolylphosphorchlorid beschriebenen Apparat eine Zunahme von
0,4982 Gr. Cl während
0,5031 „ Cl der Theorie entsprechen würden.

Das (Ortho-) Tolylphosphortetrachlorid ist fest, von gelber Farbe und zeigt dieselben Reaktionen wie die Para-Verbindung. Eine genauere Untersuchung war wegen der geringen mir zu Gebote stehenden Menge leider nicht möglich. Die Verschiedenheit dieser beiden Isomeren kommt erst bei den Säurederivaten derselben deutlich zum Vorschein.

III. Para-Tolylphosphoroxychlorid.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ PO\,Cl_2 & (4). \end{matrix}$$

Dasselbe wird am besten durch Einwirkung von trockenem Schwefeldioxid auf Paratolylphosphortetrachlorid dargestellt:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ P\,Cl_4 \end{matrix} + SO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ PO\,Cl_2 \end{matrix} + SO\,Cl_2$$

Es entsteht auch, wie wir schon gesehen haben, durch Einwirkung von wenig Wasser auf Tolylphosphortetrachlorid.

Zur Darstellung bringt man das Tetrachlorid in ein kleines Kölbchen und leitet einen Strom trockenen Schwefeldioxyds hinzu, wobei das Tetrachlorid unter Erwärmung zu einer gelben, dicken Flüssigkeit zerfliesst. Es ist dies ein Gemenge von Thionylchlorid und Para-Tolylphosphoroxychlorid, das leicht durch zweimalige Destillation in seine Componenten gespalten wird.

Das Para-Tolylphosphoroxychlorid ist eine nahezu farblose dicke Flüssigkeit, die bei 284—285° C. (uncorr.) siedet und mit Wasser sich lebhaft unter Erwärmung in Tolylphosphinsäure und Salzsäure umsetzt.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ PO\,Cl_2 \end{matrix} + 2\,H_2O = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ PO < \begin{matrix} OH \\ OH. \end{matrix} \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Die Analyse gab folgende Zahlen:

a) Chlorbestimmung.

(Durch Zersetzung mit Wasser und Ammoniak.)

I. 0,6184 Gr. Subst. lieferten 0,8616 Gr. Ag Cl = 0,21314 Gr. Cl. Nachdem das Oxychlorid zur Entfernung anhängender Salzsäure im Vacuum über Natronkalk gestanden war und nochmals destillirt wurde, ergaben:

II. 0,5342 Gr. Subst. 0,7384 Gr. Ag Cl = 0,1826 Gr. Cl.

b) Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

II. 0,3786 Gr. Substanz (im Schiffchen mit Bleichromat verbrannt) lieferten

0,5566 Gr. CO_2 = 0,1518 Gr. C. und
0,1158 Gr. H_2O = 0,01286 Gr. H.

Berechnet für:	Gefunden:	
	I.	II.
$C_7 H_7 PO Cl_2$.		
Cl = 33,97%	Cl 34,46%	34,18%
C = 40,19%	C —	40,09%
H = 3,35%	H —	3,39%
O = 7,69%	—	—
P = 14,80%	—	—
100.		

Aus den eben beschriebenen Tolylphosphorchloriden entstehen durch Umsetzung mit Wasser Säuren, von denen die eine der phosphorigen Säure, die andere der Orthophosphorsäure entspricht.

In diesen treten die Verschiedenheiten der Ortho- und Paraverbindungen deutlicher hervor als dies bei den Chloriden der Fall war.

IV. Tolylphosphinige Säure.

a. Paratolylphosphinige Säure.

$$C_6 H_4 \begin{cases} C H_3 & (1) \\ PO_2 H_2 & (4) \end{cases}$$

Diese der phosphorigen Säure entsprechende Verbindung wird durch Zersetzung des Para-Tolylphosphorchlorürs mit Wasser erhalten. Man lässt am besten zu diesem Zwecke zu einem grossen Ueberschuss von Wasser das Paratolylphosphorchlorür unter stetem Umrühren langsam zutropfen und kocht, nachdem alles Chlorür zugefügt ist, noch etwas im Wasserbade. Die Reaktion verläuft sehr lebhaft und unter starker Wärmeentwicklung gemäss der Gleichung:

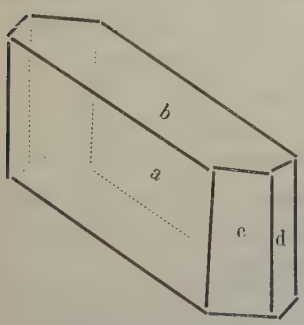
$$C_7 H_7 P Cl_2 + 2 H_2 O. = C_6 H_4 \begin{cases} C H_3 \\ PO_2 H_2 \end{cases} + 2 H Cl.$$

Als das flüssigbleibende Para-Tolylphosphorchlorür zersetzt wurde, konnte die Abscheidung von etwas amorphem Phosphor beobachtet werden.

Die gebildete Säure ist im Wasser sehr wenig löslich, in kochendem etwas mehr als im kalten, doch auch hier nur in unbedeutenden Mengen; darum scheidet sich dieselbe am Boden des Gefässes als dickes Oel aus, das beim Erkalten sofort erstarrt. Die geringen bei der Reaktion in Lösung gegangenen Mengen der Säure fallen beim Abkühlen ebenfalls fast völlig aus und zwar in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Das über dem Kuchen der Säure stehende Wasser wird abgegossen und der Säureklumpen zur Befreiung von Salzsäure wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen. Der so gereinigte Säurekuchen sowohl, wie die ausgeschiedenen, gewaschenen Blättchen werden dann in Alkohol gelöst, die Lösung abfiltrirt und das Filtrat über conc. Schwefelsäure der Krystallisation überlassen.

Auf diese Weise wurde die Säure dargestellt aus den beiden festen Tolylphosphorchlorüren, sowohl aus dem mittelst der Chloraluminiumreaktion erhaltenen, als auch aus dem aus Para-Quecksilberditolyl entstandenen. Beide zeigten dieselbe Krystallform und derselben Schmelzpunkt. Auch die aus dem flüssig bleibenden Theil des bei der Chloraluminiumreaktion erhaltenen Chlorürs dargestellte Säure zeigte dieselben Eigenschaften, nur musste diese Säure mehrfach umkrystallisirt werden.



Die Krystalle sind nahezu quadratische Platten, die an einer Seite von der Fläche b abgestumpft werden, welche mit a einen Kantenwinkel von ca 82° bildet. An der anderen Seite werden die Platten durch zwei Flächen d und c begrenzt, die aber so wenig spiegelten, dass eine Messung unmöglich war.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I. Krystalle, aus dem festen Tolylphosphorchlorür entstanden durch die Chloraluminiumreaktion.

0,2820 Gr. Subst. gaben:

0,5586 Gr. CO_2 entsprechend 0,1523 Gr. C. und

0,1456 Gr. H_2O „ 0,01617 Gr. H.

II. Krystalle, aus dem flüssigbleibenden Tolylphosphorchlorür entstanden.

0,2994 Gr. Subst. gaben:

0,5870 Gr. CO_2 = 0,16036 Gr. C. und

0,1529 Gr. H_2O = 0,01699 Gr. H.

III. Krystalle, aus dem festen, aus Para-Quecksilberditolyl entstandenen Tolylphosphorchlorür erhalten.

0,3026 Gr. Substanz lieferten:

0,5965 Gr. CO_2 = 0,16268 Gr. C. und

0,1587 Gr. H_2O = 0,01763 Gr. H.

Berechnet für:		gefunden:		
$C_7H_7PO_2H_2$		I.	II.	III.
C = 53,84.	C = 54,00%.		53,56%.	53,76%.
H = 5,76.	H = 5,73%.		5,67%.	5,82%.

Spuren von Verunreinigungen beeinflussen das Aussehen der Krystalle ganz bedeutend. Dieselben erscheinen dann leicht nadelförmig oder linsenförmig verzogen.

Die paratolylphosphinige Säure schmilzt bei 104° bis 105° C., ist farblos und durchsichtig. Im kalten, salzsäurehaltigen Wasser ist sie fast unlöslich, leicht jedoch in Alkohol, schwerer in Aether. An der Luft ist sie sehr beständig; mit Salpetersäure gekocht, oxydirt sie sich unter theilweiser Nitrirung zur Para-Tolylphosphinsäure. Die paratolylphosphinige Säure zerfällt durch Hitze ganz analog der phosphorigen Säure in den substituirten Phosphorwasserstoff, das Tolylphosphin und Para-Tolylphosphinsäure. Die Reaktion wurde zur Darstellung des Tolylphosphins benützt. Chlor wirkt oxydirend auf die paratolylphosphinige Säure ein, doch treten hierbei noch weitere Zersetzungen ein.

Die paratolylphosphinige Säure ist eine einbasische Säure, liefert nur eine Reihe von Salzen, enthält also nur eine Hydroxylgruppe.

Salze der paratolylphosphinigen Säure.

Paratolylphosphinigsaures Kalium

$$C_7 H_7 PO_2 HK$$

wurde dargestellt, indem die Säure in Alkohol gelöst und mit Aetzkali neutralisirt wurde. Beim Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum schieden sich feine, perlmutterglänzende Nadeln aus, die büschelförmig zusammenstanden. Dieselben zerfliessen leicht an der Luft.

Die Kaliumbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,5310 Gr. trockener Substanz gaben 0,66 Gr. $K_2 Pt Cl_6$ entsprechend 0,1061 Gr. K.

Berechnet für $C_7 H_7 PO_2 HK$	gefunden:
$K = 20{,}10\%$.	19,98%.

Paratolylphosphinigsaures Ammonium

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} C H_3 \\ P O_2 H N H_4 \end{matrix}.$$

Die Säure wurde in überschüssigem Ammoniak gelöst, hierauf auf dem Wasserbade concentrirt und die abfiltrirte Lösung über Chlorcalcium zur Krystallisation stehengelassen. Die ausgeschiedenen, weissen, seidenglänzenden Blättchen wurden auf einem Filter gesammelt, mit etwas Wasser, darauf mit wenig Alkohol, schliesslich mit Aether gewaschen und auf einer Thonplatte bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das Salz löst sich in Wasser und Alkohol auf, wesshalb beim Waschen nur wenig Wasser und Alkohol verwendet werden darf. An der Luft ist das Salz ziemlich beständig.

Die Ammoniakbestimmung ergab:

0,3440 Gr. angew. Subst. gaben 0,1866 Pt = 0,03220 NH_3.

Berechnet für $C_7 H_7 PO_2 H NH_4$	gefunden
$NH_3 = 9{,}82\%$.	9,36%.

Paratolylphosphinigsaures Baryum.

$$(C_7 H_7 PO_2 H)_2 Ba + H_2 O.$$

Die Lösung der Säure wurde zur Darstellung dieses Salzes mit Aetzbaryt im Ueberschuss versetzt, das überschüssige Baryum durch Kohlensäure aus der erwärmten Flüssigkeit gefällt, vom kohlensauren Baryum abfiltrirt und die Lösung im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Es schieden sich weisse Krystallblättchen aus, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

a) Krystallwasserbestimmung.

I. 0,6244 Gr. Subst. verloren nach 18 Stunden bei 110° C. 0,0235 Gr. Wasser entsprechend 3,76%.

II. 0,4436 Gr. Substanz verloren nach 12 Stunden bei 115° C. 0,0162 Gr. Wasser = 3,65%.

b) Baryumbestimmung.

II. 0,4274 Gr. angew. Subst. (trocken) lieferten 0,2240 Gr. $BaSO_4$ = 0,13167 Gr. Ba.

Berechnet für	gefunden	
$(C_7 H_7 PO_2 H)_2 Ba + H_2 O$.	I.	II.
Ba = 29,45%.	—	29,68%.
Krystallwasser = 3.87%.	3,76%.	3,65%.

Paratolylphosphinigsaures Blei.

$$\left(C_6 H_4 < \begin{matrix} C H_3 \\ P O_2 H \end{matrix}\right)_2 Pb.$$

Die mittelst Natronlauge genau neutralisirte wässerige Lösung der tolylphosphinigen Säure wurde mit essigsaurem Blei versetzt. Es fiel nach und nach ein krystallinischer Niederschlag aus, der auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und auf einer Thonplatte zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, hierauf bei 40° C. getrocknet wurde. Da die ausgefallene Menge des Bleisalzes der angewandten Menge der Säure nicht entsprach, wurde die Mutterlauge im Wasserbade eingedampft. Es fielen

hierauf noch weitere Mengen dieses Salzes in perlmutterglänzenden Krystallschuppen aus. Auch diese wurden mit Wasser abgewaschen und getrocknet.

Die Bleibestimmung gab folgende Zahlen:

0,5841 Gr. angew. Substanz lieferten 0,3427 Gr. $PbSO_4$ entsprechend 0,2337 Gr. Pb.

Berechnet für $(C_7H_7PO_2H)_2Pb$	gefunden
$Pb = 39{,}92\%$	40,01%.

Paratolylphosphinigsaures Kupfer.

$(C_7H_7PO_2H)_2Cu + 4H_2O$.

Dieses Salz wurde dargestellt, indem das neutral reagirende Kaliumsalz der Säure mit Kupfersulfat, das vorerst mit Kupfercarbonat anhaltend gekocht war, gefällt wurde. Es fielen glänzende, bläuliche Blättchen aus, die auf einem Filter gesammelt, mit Wasser, hierauf mit Alkohol und endlich mit Aether gewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet wurden. Ein noch schöneres, in Nadeln krystallisirtes Salz erhält man, wenn man eine sehr verdünnte Lösung dieses Salzes mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt. Nach einigem Stehen scheiden sich die Krystalle aus.

Dieses Kupfersalz ist in der Wärme sehr unbeständig; erwärmt man es über 70° C., so zersetzt es sich unter völliger Bräunung.

Die Analysen gaben nachstehende Resultate:

Krystallwasserbestimmung.

0,1700 Gr. Substanz nach 20 Stunden langem Trocknen bei 65° C. verloren 0,0274 Gr. Wasser = 16,12%.

0,342 Gr. Substanz verloren nach 16 Stunden bei 68° C. 0,055 Gr. Wasser = 16,08%.

Kupferbestimmung nach Rose.

II. 0,6790 Gr. Subst. gaben 0,1220 Gr. Cu_2S = 0,09824 Gr. Cu.
III. 0,3596 „ „ „ 0,0648 „ „ = 0,05175 „ „

Berechnet für	gefunden		
$(C_7H_7PO_2H)Cu + 4H_2O$.	I.	II.	III.
Krystallwasser = 16,16%.	16,12%.	16,08%.	—
Cu = 14,25%.	—	14,46%.	14,39%.

Para-tolylphosphinigsäure-Aethyläther.

$$Z_6 H_4 \begin{cases} C H_3 & (1) \\ P < \begin{matrix} O C_2 H_5 \\ O C_2 H_5 \end{matrix} & (4). \end{cases}$$

Anschliessend an die Salze wurde auch der Aethyläther dieser Säure dargestellt und zwar durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Para-Tolylphosphorchlorür. Die Reaktion verläuft folgendermassen:

$$C_7 H_7 P Cl_2 + 2 Na O . C_2 H_5 = 2 Cl Na + C_7 H_7 P < \begin{matrix} O C_2 H_5 \\ O C_2 H_5 \end{matrix}.$$

Zu diesem Zwecke wurde vorerst die für 50 Gr. Tolylphosphorchlorür berechnete Menge des Alkoholates durch Eintragen von Natrium (1 Theil) in überschüssigen absoluten Alkohol (10 Theile) dargestellt. Das Alkoholat wurde durch längeres Erhitzen auf 180° C völlig vom Alkohol befreit, dann mit Aether übergossen und das gleichfalls mit Aether verdünnte Tolylphosphorchlorür (50 Gr.) tropfenweise hinzugefügt. Die ersten zugetropften Portionen des Chlorürs verursachen eine äusserst lebhafte Reaktion, so dass die Retorte, in der die Reaktion vor sich geht, durch kaltes Wasser gut gekühlt werden muss. Schliesslich geht die Reaktion ziemlich träge vor sich. Um sie völlig zu beenden, muss im Wasserbade so lange gekocht werden, bis der Kuchen des Alkoholates völlig zerfallen und in ganz fein vertheiltes Chlornatrium übergeführt ist. Hierauf wird die ätherische Flüssigkeit von dem Chlornatrium abfiltrirt. Da aber letzteres in diesem Zustande sehr rasch die Poren des Filters verstopft, ist es nothwendig, um ein rasches Filtriren zu ermöglichen, das Chlornatrium von der Flüssigkeit in einem verschliessbaren Cylinder absitzen zu lassen, die Flüssigkeit durchs Filter abzugiessen und dann erst den Satz aufs Filter zu bringen und mit Aether nachzuwaschen. Das möglichst rasche Filtriren ist geboten, um Verluste durch Zersetzung durch die Feuchtigkeit der Luft zu beschränken.

Der durch Destillation aus dem Gemenge gewonnene Paratolylphosphinigsäure-Aethyläther ist eine klare, dicke Flüssigkeit, die bei 280° C. siedet und beim Abkühlen nicht erstarrt. Mit Wasser zersetzt er sich in tolylphosphinige Säure und Alkohol der Gleichung entsprechend:

$$C_7 H_7 P{<}\begin{matrix} O\,C_2 H_5 \\ O\,C_2 H_5 \end{matrix} + 2\,H_2 O = C_7 H_7 P O_2 H_2 + 2\,C_2 H_5.OH.$$

Der Aether bleicht die Korke und besitzt einen furchtbar haftenden unangenehmen Geruch.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,3466 Gr. Subst. gaben mit Kupferoxyd verbrannt
0,7950 Gr. $C O_2 = 0{,}21681$ Gr. C.
0,2592 „ $H_2 O = 0{,}0288$ „ H.

Berechnet für $C_7 H_7 P (O C_2 H_5)_2$	gefunden
C = 62,26%.	62,55%.
H = 8,02%.	8,30%.
P = 14,62%.	-
O = 15,10%.	—
100,—	

Einwirkung von Chlor auf die paratolylphosphinige Säure.

A. Michaelis und H. Lange [1]) studirten die Einwirkung von $P Cl_3$ auf Toluol im Phosphenylapparat. Da diese Arbeit in nächsten Beziehungen zu der vorliegenden steht, will ich hier die Resultate derselben kurz anführen. Sie fanden, dass diese Einwirkung in dreifacher Weise vor sich gehe:

$$3\begin{matrix} C_6 H_5 C H_3 \\ C_6 H_5 C H_3 \end{matrix} + 2\,P Cl_3 = 3\begin{matrix} C_6 H_5 C H_2 \\ | \\ C_6 H_5 C H_2 \end{matrix} + 6\,H Cl + 2\,P.$$

$$3\begin{matrix} C_6 H_5 C H_3 \\ C_6 H_5 C H_3 \end{matrix} + 4\,P Cl_3 = 3\begin{matrix} C_6 H_5 C H \\ | \\ C_6 H_5 C H \end{matrix} + 12\,H Cl + 4\,P.$$

und endlich:

$$C_7 H_8 + P Cl_3 = C_7 H_7 P Cl_2 + H Cl.$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. VIII. 1316.

Es bildet sich Dibenzyl, Stilben und auch Tolyl- oder Benzylphosphorchlorür. Es gelang ihnen zwar nicht, das letzte zu isoliren; doch gelangten sie, indem sie die höchstsiedende Fraktion des Reaktionsproduktes mit Wasser zersetzten und Chlor in die filtrirte Lösung einleiteten, zu einer gechlorten Säure, die in weissen, glänzenden Blättchen ausfiel, welche bei 190,5° C. schmolzen und bei der Analyse Zahlen zu $C_7 H_4 PO_3 H_2 Cl_3$ lieferten, und erbrachten so den Beweis, dass sich $C_7 H_7 P Cl_2$ gebildet haben musste. Sie nannten die Säure Trichlortolylphosphinsäure, obwohl die Frage offen blieb, ob dies eine Benzyl- ($C_6 H_2 Cl_3 — CH_2 PO[OH]_2$) oder eine Tolyl- ($C_6 H Cl_3 - CH_3 PO[OH]_2$) Verbindung sei. Das Chlor wirkte in diesem Falle oxydirend und gleichzeitig substituirend auf die ursprünglich vorhandene $C_7 H_7 P O_2 H_2$ ein.

Ich glaubte nun, durch Einleiten von Chlor auf die paratolylphosphinige Säure zu dieser Trichlortolylphosphinsäure gelangen und hierdurch die Constitution derselben klar stellen zu können.

Die wässerige, kalte Lösung der paratolylphosphinigen Säure trübte sich beim Einleiten des Chlors und entwickelte Salzsäure; allein die erwünschte Verbindung konnte daraus nicht erhalten werden. Die Versuche wurden mannigfach wiederholt und auch mit der später beschriebenen Paratolylphosphinsäure vorgenommen ohne besseren Erfolg. Es scheinen hier durch das Chlor neben der der eventuellen Oxydation folgenden Chlorirung noch Spaltungen einzutreten, denn in der Flüssigkeit liess sich durch Ammoniummolybdat Phosphorsäure nachweisen. Tolylphosphinige Säure und Tolylphosphinsäure geben diese Reaktion nicht. Demnach musste sich bei den Versuchen von Michaelis und Lang im Phosphenylapparat ein Isomeres des Paratolylphosphorchlorürs gebildet haben.

Reaktionen des paratolylphosphinigsauren Natriums.

Chlorcalcium gibt keinen Niederschlag. Auf Zusatz von Ammoniak entsteht eine geringe Fällung wie beim phosphenyligsauren Natrium.

Chlorbaryum gibt keinen Niederschlag.

Kupfersulfat gibt in wässeriger Lösung einen aus schwach blauen, glänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag, der sich beim Kochen etwas löst und auf Zusatz von Alkohol gänzlich verschwindet. Aus dieser alkoholischen Lösung krystallisirt ein Salz in schönen Nädelchen aus. Mit

Silbernitrat ensteht ein flockiger Niederschlag von weisser Farbe, der sich beim Kochen dunkel färbt und auf Zusatz von Salpetersäure verschwindet.

Eisenchlorid gibt einen schwach gelben Niederschlag, der sich in viel concentrirter Salzsäure schon in der Kälte löst.

Cobaltnitrat gibt einen schönen, aus rosenrothen Blättchen bestehenden, krystallinischen Niederschlag, der erst beim Kochen entsteht und sich in Säuren löst.

Chlornickel gibt einen schwach grün gefärbten, körnigen Niederschlag, der sich beim Kochen bildet und in Säuren löst.

Bleiacetat gibt einen krystallinischen, weissen Niederschlag, der sich beim Kochen etwas löst und aus dieser Lösung wieder in grossen Blättchen von Perlmutterglanz auskrystallisirt.

Quecksilberchlorid gibt einen erst beim Kochen entstehenden, weissen, krystallinischen Niederschlag, der bei weiterem Kochen oder auf Zusatz von etwas Salzsäure grau wird. Die reduzirende Wirkung ist hiernach bei der tolylphosphinigen Säure etwas schwächer als bei der phosphenyligen Säure.

Manganchlorür gibt in concentrirter Lösung des paratolylphosphinigsauren Natrons einen nach und nach entstehenden, krystallinischen Niederschlag, der sich in Salzsäure löst.

b. (Ortho)-Tolylphosphinige Säure.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ PO_2H_2 & (2). \end{matrix}$$

Durch direkte Zersetzung des (Ortho)-Tolylphosphorchlorürs mit Wasser sinkt diese Säure als ein schweres, dunkles, dickes Oel zu Boden. Dasselbe löst sich leicht in Ammoniak und in Alkohol, konnte aber selbst nach wiederholtem Reinigen, wobei es das Aussehen nicht im Geringsten änderte, nicht krystallinisch erhalten werden. Von einer Analyse wurde darum abgesehen.

Die Salze, die aus dieser Säure dargestellt wurden, zeigen eine grosse Verschiedenheit von denen der Paraverbindung. So konnte das Bleisalz unter gleichen Bedingungen wie bei der Para-Verbindung aus der Ortho-Säure nicht krystallinisch erhalten werden. Aus neutralem (ortho)-tolylphosphinigsaurem Natrium wurde durch Bleiacetat ein flockiger Niederschlag gefällt, der sich auf Zusatz von schwacher Essigsäure wieder löste; Kupfersulfat, das vorher mit Kupfercarbonat gekocht war, gab ebenfalls einen nichtkrystallinischen Niederschlag von schwachblauer Farbe. Beide Niederschläge, vom Blei wie vom Kupfer, wurden der Analyse unterzogen, lieferten jedoch etwas zu hohe Resultate.

Eine alkoholische Lösung von (ortho)-tolylphosphinigsaurem Ammonium gab, mit Chlorbaryum versetzt, nach einiger Zeit in Nadeln auskrystallisirendes Baryumsalz. Auf gleiche Weise entstehen durch Chlorcalcium in derselben Lösung farblose Blättchen von schönem Glanz. Dieselben lösten sich leicht im Wasser und erwiesen sich als (ortho)-tolylphosphinigsaures Calcium

$$\left(C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ PO_2H \end{matrix}\right)_2 Ca + H_2O,$$

das bei der Analyse folgende Zahlen gab:

Krystallwasserbestimmung:

I. 0,9478 Gr. Substanz, auf Thonplatten an der Luft getrocknet, verloren nach 20stündigem Trocknen bei 110° C.
0,092 „ Wasser entsprechend 9,70%.
II. 0,657 „ lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen
0,062 „ Wasser entsprechend 9,43%.
Berechnet für $(C_7 H_7 PO_2 H)_2 Ca + H_2 O$. Krystallwasser = 9,32%.

Calciumbestimmung:

0,8554 Gr. getrockneter Substanz gaben
0,3312 Gr. $Ca SO_4$ entsprechend 0,097412 Gr. Ca.

Berechnet für das trockene Salz	gefunden
$(C_7 H_7 PO_2 H)_2 Ca$. Ca = 11,42%.	Ca = 11,38%.

Reaktionen des (ortho)-tolylphosphinigsauren Natriums.

Wie oben erwähnt, entstehen in der Lösung des (ortho)-tolylphosphinigsauren Natriums auf Zusatz von Bleiacetat oder neutralem Kupfersulfat, flockige Niederschläge, zum Unterschied gegen die krystallinisch ausfallenden Paraverbindungen. Diese Orthosalze sind in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Eisenchlorid gibt einen gelben Niederschlag.

Salpetersaures Silber gibt einen weissen, käsigen Niederschlag, der beim Stehen im Lichte sich dunkel färbt.

V. Tolylphosphinsäuren.

a) Para-Tolylphosphinsäure.

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} C H_3 \\ P O \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ O H \\ O H. \end{matrix} (4).$$

Trägt man das Paratolylphosphortetrachlorid langsam, portionenweise in Wasser ein, das gut gekühlt wird, so zersetzt es sich unter äusserst lebhafter Reaktion, starkem Erhitzen und Entwickeln von Salzsäure zunächst zu einer schweren öligen Flüssigkeit, die beim Kochen sich leicht unter abermaliger lebhafter Reaktion löst. Die ölige Flüssigkeit ist das Paratolylphosphoroxychlorid,

das sich, wie schon oben angegeben, zunächst durch die Reaktion mit einem Molekül Wasser aus dem Paratolylphosphortetrachlorid bildet, und welches bei weiterem Kochen mit noch zwei Molekülen Wasser in die Paratolylphosphinsäure übergeht, die sich in dem Wasser löst. Beim Zersetzen des Tolylphosphortetrachlorids ist ein langsames Eintragen desselben in das Wasser und gutes Kühlen durchaus nothwendig; ebenso muss das Tetrachlorid noch sorgfältig von anhängendem überschüssigem Chlor befreit werden, da sonst unter theilweisem Zerfallen des Tetrachlorids sich ein dunkles Oel von gechlortem Toluol ausscheidet, dessen Bildung in geringer Menge auf diese Weise nicht ganz zu verhindern ist. Dieses Oel wird durch ein nasses Filter von der Lösung getrennt, die auf dem Wasserbade stark eingedampft wird, worauf die Säure beim Erkalten sofort auskrystallisirt. Die Paratolylphosphinsäure krystallisirt so in wolligen, verfilzten, feinen Nadeln, die eine Menge Mutterlauge einschliessen und denen noch viel Salzsäure anhängt. Durch wiederholte Krystallisation und Trocknen der Krystalle über Natronkalk im luftverdünnten Raume werden dieselben vollständig gereinigt. Diese Säure entsteht auch durch Zersetzung des Paratolylphosphorchlorobromids und Oxychlorids mit Wasser. Bei der Darstellung des Phosphins aus der tolylphosphinigen Säure entsteht sie als Nebenprodukt ebenfalls und bildet, mit Metaphosphorsäure gemengt, einen glasigen Rückstand. Löst man denselben in Wasser, so krystallisirt die Paratolylphosphinsäure, die sich durch ein bedeutendes Krystallisationsvermögen auszeichnet, sofort rein aus.

Die nach den verschiedenen Methoden dargestellten Paratolylphosphorchloride [das aus dem flüssigbleibenden und dem festen durch die Chloraluminium-Reaktion gebildeten Tolylphosphorchlorür, so wie das aus Paraquecksilberditolyl entstandene Tolylphosphorchlorid] geben ein und dieselbe Paratolylphosphinsäure.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

a) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I. Die Säure aus dem festen durch $Al Cl_3$ Reaktion erhaltenen $C_7 H_7 P Cl_2$ lieferte aus

0,2156 Gr. Subst. 0,3876 Gr. $C O_2 = 0,1057$ Gr. C. und
0,1056 „ $H_2 O = 0,01173$ „ H.

II. Die Säure aus dem flüssigbleibenden durch $Al Cl_3$ Reaktion erhaltenen $C_7 H_7 P Cl_2$ gab aus

0,2653 Gr. Subst. 0,4757 Gr. $C O_2 = 0,12973$ Gr. C. und
0,1280 „ $H_2 O = 0,01422$ „ H.

b) Phosphorbestimmung.

Durch Verbrennen mit Kalk

I. 0,463 Gr. Subst. gaben 0,2945 $Alg_2 P_2 O_7 = 0,08224$ P.

Berechnet für	gefunden	
$C_7 H_7 P O_3 H_2$.	I.	II.
$C = 48,84\%$.	$C = 49,02\%$.	48,89%.
$H = 5,23\%$.	$H = 5,44\%$.	5,36%.
$P = 18,02\%$.	$P = 17,76\%$.	—
$O = 27,91\%$.	—	—
100%.		

Die Paratolylphosphinsäure bildet, aus Wasser krystallisirt, verfilzte, wollige Nadeln von geringem Glanz. Dieselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungen in Nadeln von lebhaftem Seidenglanz aus. Sie schmilzt bei 189° C.

Die Paratolylphosphinsäure ist eine starke zweibasische Säure, die jedoch drei Reihen von Salzen bildet, nämlich übersaure, saure und neutrale. Die ersten sind so zusammengesetzt, dass an dem sauren Salz noch ein Molekül der Säure hängt, wie dies auch bei den übersauren Salzen der Essigsäure und Oxalsäure der Fall ist. Die freie Säure gibt mit salpetersaurem Silber einen krystallinischen Niederschlag, der jedoch kein vollständig einheitliches Salz ist. Dasselbe ist, wie die Analysen zeigen, ein saures Salz, dem etwas neutrales Salz anhängt.

Durch Chlor und durch Brom wird diese Säure zersetzt; mit letzterem spaltet sie sich ganz glatt in Monobromtoluol und Phosphorsäure.

Interessant war es noch, das Verhalten der Säure beim Glühen mit Aetzkalk zu untersuchen. Dieser Versuch wurde ausgeführt, indem die Säure, mit Kalk gemengt, in einem schwer schmelzbaren, auf einer Seite zugeschmolzenen Rohr, das mit dem offenen Ende in eine Pelico'schen Röhre mündete, in einem Verbrennungsofen geglüht wurde. Die Pelico'sche Röhre enthielt Wasser als Vorlage und wurde überdies mit Wasser gekühlt.

Es destillirte beim Glühen ein leichtes, auf dem Wasser schwimmendes Liquidum über, das den Siedepunkt 110—112° C. zeigte und so als Toluol erkannt wurde. Zur weiteren Untersuchung wurde es mit Salpetersäure oxydirt. Es entstand ein fester Körper, der nach dem Sublimiren am Geruch, wie an dem Schmelzpunkt [120° C.] als Benzoësäure erkannt wurde. Im Kalk wurde Phosphorsäure nachgewiesen. Die Zersetzung war somit folgendermassen verlaufen:

$$C_7 H_7 PO(OH)_2 + H_2 O = C_7 H_8 + PO(OH)_3.$$

Mit Aetzkali geschmolzen lieferte die Säure ebenfalls kein Phenol; es konnte der Schmelze durch Aether kein Phenol entzogen, ebenso aus der salzsauren Lösung der Schmelze mit Brom kein Tribromphenol ausgefällt werden. Auch hier verläuft die Reaktion wie mit Aetzkalk und so, wie diese schon bei der Phosphenylsäure beobachtet worden war.

Die Oxydation der Paratolylphosphinsäure lieferte ein interessantes Resultat. Es entstand Benzophosphinsäure.

$$C_6 H_4 \begin{cases} CO \cdot OH \\ PO \begin{cases} OH \\ OH. \end{cases} \end{cases}$$

Salze der Para-Tolylphosphinsäure.

Uebersaures paratolylphosphinsaures Kalium.

$$C_6 H_4 \begin{cases} C H_3 \\ P O \begin{cases} O H \\ O K \end{cases} \end{cases} + C_6 H_4 \begin{cases} C H_3 \\ P O \begin{cases} O H \\ O H. \end{cases} \end{cases}$$

Dieses Salz entsteht, wenn zu einer mit Kalilauge neutralisirten Lösung der Tolylphosphinsäure noch Lösung

der freien Säure zugesetzt wird, bis ein dicker, die ganze Flüssigkeit zum Stocken bringender Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag löst sich beim Kochen auf und krystallisirt beim Abkühlen in schönen, glänzenden, farblosen Nadeln wieder aus. Die Analyse der 12 Stunden lang bei 100° C. getrockneten Nadeln gab folgende Resultate:

a) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2770 Gr. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten
0,4468 Gr. $CO_2 = 0,1218545$ Gr. C. und
0,1150 „ $H_2O = 0,01277$ „ H

b) Kaliumbestimmung.

0,7414 Gr. Subst. gaben 0,4806 Gr. $PtK_2Cl_6 = 0,0773$ Gr. K.

Berechnet für	gefunden
$C_7H_7PO(OH)_2 + C_7H_7PO_2HOK$	
C = 43,98%	C. 43,98%
H = 4,45%	H. 4,61%
K = 10,21%	K. 10,41%.

Die Bildung dieses Salzes ist eine charakteristische Reaktion dieser Säure; setzt man zu einer mässig concentrirten Lösung eines Kalisalzes, z. B. Salpeter, eine kalte concentrirte Lösung der Säure, so entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag des Salzes, namentlich wenn man die Wände des Gefässes mit einem Glasstabe reibt. Beim Erhitzen löst sich der Niederschlag und scheidet sich beim Erkalten wieder in glänzenden Nadeln aus.

Das übersaure tolylphosphinsaure Kalium ist in viel Wasser, auch in der Kälte löslich, in Alkohol jedoch ganz unlöslich. Aus der dünnen, wässerigen Lösung fallen darum auf Zusatz von Alkohol perlmutterglänzende Blättchen dieses Salzes aus.

Die Kaliumbestimmung in demselben lieferte folgende Zahlen:

0,5994 Gr. trockener Substanz lieferten 0,3920 Gr. K_2PtCl_6 entsprechend 0,063043 Gr. K.

Theorie	gefunden
K = 10,21%	10,51%.

Saures paratolylphosphinsaures Baryum.

$$\left(C_7 H_7 PO{<}^{OH}_{O}\right)_2 Ba.$$

Dieses Salz wurde dargestellt, indem die wässerige Lösung der Säure mit KOH neutralisirt und hierauf mit Chlorbaryum versetzt wurde Es entstand sofort ein glänzender krystallinischer Niederschlag, der im Wasser sehr schwer und in Alkohol ganz unlöslich ist. Auf einem Filter gesammelt, mit Wasser und Alkohol gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet ergab derselbe bei den Analysen stets zu hohe Resultate, was, wie mir schien, von einem mitfallenden neutralen Salz herrührte. Um dieses zu entfernen, wurde der Niederschlag zwei Tage lang mit Essigsäure digerirt, hierauf abfiltrirt, abgewaschen, getrocknet und neuerdings analysirt.

Baryumbestimmung.

0,3320 Gr. Substanz gaben 0,1630 Ba SO_4 = 0,09584 Ba.

Berechnet für:	gefunden:
$(C_7 H_7 PO_3 H)_2$ Ba.	
Ba = 28,60%	Ba = 28,86%

Auf eben solche Art wurde das Calciumsalz dieser Säure dargestellt und behandelt. Es gelang jedoch nicht, ein ganz reines Salz zu erhalten; das auch hier mit ausfallende neutrale Salz liess sich durch Essigsäure nicht völlig entfernen. Die Resultate der Analysen waren darum stets zu hoch.

Calciumbestimmung.

I. 0,6198 Gr. Subst. = 0,2412 Gr. $CaSO_4$ entsprechend 0,07094 Gr. Ca
II. 0,2372 Gr. Subst. gaben 0,0930 Gr. $CaSO_4$ „ 0,02735 „ Ca.

Berechnet für:	gefunden:	
	I.	II.
$(C_7 H_7 PO_3 H)_2$ Ca		
Ca = 10,47%	Ca = 11,44%	11,53%

Saures paratolylphosphinsaures Silber.

$$C_7 H_7 PO{<}^{O\,H}_{O\,Ag}.$$

Durch Fällung der freien Säure mit salpetersaurem Silber entstand ein Niederschlag von weissen, glänzenden

Blättchen, die das saure Salz der Paratolylphosphinsäure sind. Auch hier wird jedoch eine geringe Menge eines neutralen Salzes mitgefällt, namentlich bei Anwendung einer concentrirten Lösung der Säure.

Das saure Salz färbt sich im Lichte dunkel, löst sich sowohl in der Mutterlauge wie im Wasser beim Kochen, zeigt jedoch nur äusserst geringe Löslichkeit im Alkohol.

Bei der Darstellung des Salzes wurde der Niederschlag desselben auf einem Filter gesammelt, mit Wasser und Alkohol abgewaschen und im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen von verschiedenen Darstellungen gaben folgende Zahlen:

Silberbestimmung

I. 0,7934 Gr. Subst. gaben 0,4152 Gr. Ag Cl gleich 0,31248 Gr. Ag
II. 0,3712 „ „ „ 0,1918 „ „ „ 0,14434 „ „

Berechnet für:	gefunden:	
$C_7 H_7 PO_3 H Ag.$	I	II.
Ag = 38,70%.	39,38%.	38,88%.

Neutrales paratolylphosphinsaures Silber.

$$C_7 H_7 PO{<}^{O\,Ag}_{O\,Ag}.$$

Die Tolylphosphinsäure wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak abgedunstet und hierauf mit Silbernitrat gefällt. Es entstand ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich am Lichte rasch dunkel färbte, und in Salpetersäure sich löste. Im Wasser war er schwer löslich. Derselbe wurde abfiltrirt, gewaschen und im Dunkeln auf Thonplatten getrocknet. Er zeigte dann im Lichte grössere Beständigkeit. Nachdem er noch ca. 16 Stunden bei 80° C. getrocknet war, wurde er analysirt.

Silberbestimmung.

I. 0,5304 Gr. Subst. gaben 0,393 Gr. Ag Cl entsprech. 0,2958 Gr. Ag.
II. 0,6258 „ „ „ 0,4640 „ „ gleich 0,34921 Gr. Ag.

Berechnet für:	gefunden:	
$C_7 H_7 PO{<}^{O\,Ag}_{O\,Ag}$	I.	II.
Ag = 55,95.	55,77.	55,80%.

Reaktionen des neutralen paratolylphosphinsauren Kaliums.

Kupfersulfat erzeugt sofort einen schwach blauen Niederschlag.

Chlorbaryum erzeugt einen weissen, nach einiger Zeit sich ausscheidenden krystallinischen Niederschlag, der sich in Essigsäure nicht löst.

Chlorcalcium und Calciumsulfat erzeugen ebenso wie das Chlorbaryum nach und nach einen krystallinischen Niederschlag, der in Alkohol unlöslich ist und sich nur schwer in kochendem Wasser löst.

Nickelsulfat gibt erst beim Kochen einen apfelgrünen Niederschlag.

Cobaltnitrat erzeugt einen beim Kochen sofort, in der Kälte erst nach und nach entstehenden, pfirsichblüthenrothen, körnigen Niederschlag.

Zinksulfat einen gelatinösen, weissen Niederschlag.

Eisenchlorid sofort einen schwach gelben Niederschlag, der sich in conc. Cl H löst.

Manganchlorür erzeugt einen weissen Niederschlag.

Chlorstrontium einen nach einigen Augenblicken entstehenden krystallinischen weissen Niederschlag, der in viel Wasser löslich ist.

Cadmiumchlorid sofort einen weissen, feinflockigen Niederschlag.

Silbernitrat erzeugt einen weissen, käsigen, am Licht sich schwärzenden Niederschlag.

Die charakteristische Reaktion der freien Säure ist, wie schon oben angegeben, ihr Verhalten zu Kaliumsalzen. Mit Silbernitrat gibt sie einen weissen, krystallinischen Niederschlag des sauren Salzes. Mit Molybdänlösung gibt die Tolylphosphinsäure keinen Niederschlag.

Einwirkung von Brom auf die Para-Tolylphosphinsäure.

Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass Brom schon in der Kälte auf eine Lösung der Paratolylphosphinsäure

einwirkte. Die braune Farbe des Broms verschwindet, und es scheidet sich eine schwere, dicke, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit aus, die nach dem zu Thränen reizendem Geruch für ein gebromtes Toluol gehalten werden musste. In der überstehenden wässerigen Flüssigkeit liess sich durch Ammoniummolybdat eine reichliche Menge von Phosphorsäure nachweisen. Da die Paratolylphosphinsäure, wie schon oben erwähnt, mit Ammoniummolybdat keine Fällung gibt, war es klar, dass eine Spaltung vor sich gegangen war. Der Umstand, dass diese Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, machte es wahrscheinlich, dass durch dieselbe die Constitution der Säure festgestellt werden könnte, und dies musste um so mehr Interesse bieten, als hierdurch auch die offene Frage über die Stellung des Quecksilberatoms zum Methanrest in dem hochschmelzenden (235° C.) Quecksilberditolyl beantwortet werden würde. Man begnügte sich bis jetzt damit, anzunehmen, dass das aus dem Gemenge von Para- und Ortho-Bromtoluol in grösserer Menge entstandene, bei 235° C. schmelzende Quecksilberditolyl die Paraverbindung sein müsse, weil in dem Gemenge der gebromten Toluole, wie selbe durch direktes Bromiren des Toluols in Gegenwart von etwas Jod gebildet werden, auch die Paraverbindung in vorherrschendem Masse enthalten ist; ein direkter Beweis dafür war aber nicht erbracht.

Zu diesem Zwecke wurden 3 Gramm der Säure in Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom (auch 3 Gramm) versetzt und, um die Reaktion zu unterstützen, gegen Ende auf ca. 35° C. erwärmt. Das ausgeschiedene Bromtoluol wurde mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung durch Schütteln mit Kalilauge vom überschüssigen Brom befreit, mit Wasser abgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdestilliren des Benzols hinterbleibt das gebildete Bromtoluol als schwach gelbes Oel. Um die Natur desselben zu constatiren, schien es mir am zweckmässigsten, das-

selbe in eine Brombenzoësäure überzuführen. Es wurde dazu mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure so lange gekocht, bis die Oeltropfen verschwanden und eine feste Masse entstanden war. Diese wurde, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, um das ausgeschiedene Chromoxyd und Spuren von noch nicht oxydirtem Bromtoluol zu entfernen, abfiltrirt, und dann die Säure aus der Lösung mit Salzsäure ausgefällt. Der weisse Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gut gewaschen und endlich sublimirt.

Die so in Nadeln erhaltene Säure schmolz bei 252° C. und war im kalten Wasser fast ganz unlöslich.

Die Brombestimmung in derselben gab folgende Zahlen:

0,2058 Gr. Subst. gaben 0,1926 Gr. Ag Br. entsprech. 0,081957 Gr. Br.

Berechnet für	gefunden
$C_6 H_4 Br CO OH$.	
Br = 39,80%.	Br . 39,82%.

Das gewonnene Produkt war also Para-Brombenzoësäure (Schmelzpunkt 251°.)

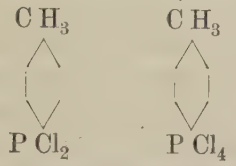
Die Spaltung erfolgte nach folgender Gleichung:

$$C_7 H_7 PO \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + Br_2 + H_2 O = C_7 H_7 Br + PO(OH)_3 + Br H.$$

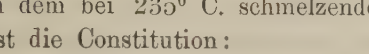
Da die Reaktion bei so niederer Temperatur vor sich gegangen war, dass eine molekulare Umlagerung nicht angenommen werden kann, so ist damit der Beweis erbracht, dass der Phosphorsäurerest zum Methanrest an dem Benzolkern in der Parastellung (1:4) sich befindet. Der Tolylphosphinsäure kömmt demnach die Constitution

zu, den Tolylphosphorchloriden, die durch die Chlor-

aluminiumreaktion und aus dem, bei 235° C. schmelzenden Quecksilberditolyl entstanden sind, die Constitution:



und endlich dem bei 235° C. schmelzenden Quecksilberditolyl selbst die Constitution:



b. (Ortho-) Tolylphosphinsäure.

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ PO(OH)_2 \end{cases}.$$

Diese Säure wurde auf gleiche Weise wie die Parasäure aus dem (Ortho-) Tolylphosphortetrachlorid dargestellt, und unterscheidet sich schon durch ihr Aeusseres von der isomeren Paratolylphosphinsäure.

Die (Ortho-)Tolylphosphinsäure krystallisirt in kleinen körnigen Krystallen, die nach zweimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 141° C. zeigten. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Eine völlig eingehende Untersuchung konnte mit der in geringer Menge zur Verfügung stehenden Säure nicht gemacht werden.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2674 Gr. Subst. gaben 0,477 Gr. CO_2 entsprech. 0,13009 Gr. C. und
0,1270 „ H_2O „ 0,01411 „ H.

Berechnet für	gefunden
$C_7H_7PO \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$	
C = 48,84%	C = 48,64%
H = 5,23%	H = 5,27%

Neutrales (ortho-) tolylphosphinsaures Silber.

$$C_7H_7PO \begin{cases} OAg \\ OAg \end{cases}.$$

Dasselbe wurde dargestellt, indem die (Ortho-)Tolylphosphinsäure in Ammoniak gelöst, die Lösung hierauf

im Wasserbade bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand wieder im Wasser gelöst und diese Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt wurde. Der entstandene weisse, flockige Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und auf einer Thonplatte im Dunkeln getrocknet. Die Analyse ergab, dass ein neutrales Salz vorlag.

Silberbestimmung.

0,5292 Gr. Subst. gaben 0,393 Gr. Ag Cl entsprech. 0,29577 Gr. Ag.

Berechnet für	gefunden
$C_7 H_7 PO<^{O\,Ag}_{O\,Ag}$	
Ag = 55,95%.	55,88%.

Reaktionen des neutralen (ortho-) tolylphosphinsauren Kaliums.

Mit Silbernitrat gibt es einen weissen Niederschlag; mit
Eisenchlorid eine schwach gelbe Fällung, die beim Versetzen mit conc. Salzsäure verschwindet; mit
Chlorcalcium entsteht nach und nach ein körniger Niederschlag; mit
Chlorbaryum ebenfalls, doch erst auf Zusatz von etwas Alkohol.

Der für die Paratolylphosphinsäure charakteristische Niederschlag eines übersauren Kalisalzes konnte unter gleichen Bedingungen wie dort mit der (Ortho-) Säure nicht erhalten werden. Mit Silbernitrat gibt die freie (Ortho-) Säure einen Niederschlag, der jedoch erst nach und nach entsteht, feinkörnig ist und sich beim Kochen in viel Wasser löst.

VI. Oxydation der Para-Tolylphosphinsäure.

Durch Ueberführung der CH_3-Gruppe der Tolylphosphinsäure in die CO.OH-Gruppe, musste man zu einer neuen Säure, einer substituirten Benzoësäure gelangen.

Dahin zielende Versuche führte ich aus, indem ich zuerst die Oxydation durch Salpetersäure zu bewirken suchte. Mässig concentrirte Salpetersäure (6 Gewtheil. Wasser

auf 1 Gewth. Salpetersäure) wirkte jedoch nitrirend auf die Verbindung ein. Beim Abdunsten der überschüssigen Salpetersäure hinterblieb ein Rückstand von goldgelber Farbe, der ausser dieser Nitroverbindung auch noch unveränderte Para-Tolylphosphinsäure enthielt.

Auch die Oxydation, der in Essigsäure gelösten Verbindung vermittelst Chromsäure führte nicht zu dem erwünschten Ziel. Die essigsaure Lösung erwärmte sich zwar beim Eintragen der Chromsäure, doch konnte ich, nachdem das Gemisch noch einige Zeit erhitzt wurde, eine nichtflüchtige organische Säure darin nicht nachweisen.

So wurde die Oxydation mittelst übermangansauren Kaliums versucht.

Die Lösung von 10 Gr. Paratolylphosphinsäure in einem Liter Wasser wurde bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Kalihydrat versetzt, auf einem Babo'schen Luftbade auf 50° C. erwärmt, und derselben die berechnete Menge (18,4 Gramm) gelösten Kaliumpermanganats nach und nach zugefügt.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\PO(OH)_2\end{matrix} + 3O = C_6H_4<\begin{matrix}CO.OH\\PO(OH)_2\end{matrix} + H_2O.$$

Nach zehntägigem Stehen (bei 50° C.) war die Flüssigkeit farblos geworden, indem das Kaliumpermanganat in Manganperoxyd, das sich absetzte, übergegangen war. Von dem Braunstein abfiltrirt, wurde die Flüssigkeit mit Eisessig übersättigt und im Wasserbade fast bis zur Trockniss eingedampft. Der Rückstand wurde zur Entfernung des Kaliumacetates mehrfach mit Alkohol ausgekocht. Das gebildete übersaure Kaliumsalz der Benzophosphinsäure hinterbleibt ungelöst, während sich das Kaliumacetat im Alkohol löst.

Löst man das so gewonnene pulverige, übersaure benzophosphinsaure Kalium in concentrirter Salzsäure auf und lässt die Lösung in der Wärme langsam verdunsten, so krystallisirt die freie Benzophosphinsäure in durchsichtigen gestreiften Tafeln aus.

Para-Benzophosphinsäure oder Dihydroxyl-Para-Phosphinobenzoësäure.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO.OH\ (1) \\ PO(OH)_2\ (4). \end{matrix}$$

Diese Säure ist schwer löslich in Alkohol und conc. Salzsäure, leicht hingegen im Wasser und krystallisirt aus letzterem in verfilzten atlasglänzenden Nadeln, die über 300° C. schmelzen. Beim Erhitzen spaltet sie sich unter theilweiser Verkohlung in Benzoësäure und Metaphosphorsäure.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO.OH \\ PO\ OH \\ \quad OH \end{matrix} = C_6H_5\,CO.OH + PO_2\,OH.$$

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Benzophosphinsäure ergab folgende Zahlen:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,28150 Gr. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben
0,0880 Gr. H_2O entsprechend 0,009777 Gr. H.
0,4315 „ CO_2 „ 0,1176 „ C.

Berechnet für	gefunden
$C_7H_7PO_5$	
C = 41,59.	C = 41,77%.
H = 3,47.	H = 3,47%.

Uebersaures parabenzophosphinsaures Kalium.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO.OH \\ PO.OH \\ \quad OH \end{matrix} + C_6H_4 \begin{matrix} CO.OK \\ PO\ OH \\ \quad OH. \end{matrix}$$

Löst man das in der oben angegebenen Weise erhaltene, vom Kaliumacetat befreite Pulver in Wasser auf und lässt die filtrirte Lösung bei ca. 50° C. langsam verdunsten, so krystallisirt das Salz in langen durchsichtigen zu Büscheln vereinigten Säulchen aus. Dieselben schmelzen nicht beim Erhitzen, sondern blähen sich sehr stark auf und verkohlen.

Die Analysen dieses Salzes lieferten folgende Zahlen:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I.	0,3260 Gr. Subst. gaben	0,4558 Gr.	CO_2 = 0,12431	Gr.	C. und
		0,0978 „	H_2O = 0,01086	„	H.
II.	0,2734 „ „ „	0,3802 „	CO_2 = 0,1037	„	C.
		0,0838 „	H_2O = 0,0093	„	H.
III.	0,2858 „ „ „	0,3962 „	CO_2 = 0,108062	„	C.
		0,0884 „	H_2O = 0,0098	„	H.
IV.	0,2722 „ „ „	0,3778 „	CO_2 = 0,103036	„	C.
		0,0868 „	H_2O = 0,009644	„	H.

Berechnet für:	gefunden:			
$C_6H_4 < \begin{matrix} CO.OK \\ PO\ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{matrix} + C_6H_4 < \begin{matrix} CO.OH \\ PO\ \begin{matrix} OH \\ OH. \end{matrix} \end{matrix}$	I.	II.	III.	IV.
C = 37,92%.	38,13.	37,93.	37,81.	37,85%.
H = 2,93%.	3,33.	3,40.	3,43.	3,54%.

Dieses übersaure Salz ist sehr schwer löslich im Wasser und unlöslich im Alkohol.

Verdampft man das mit Essigsäure neutralisirte ursprüngliche Filtrat vom Mangansuperoxyd völlig zur Trockene, so hinterbleibt nach dem Ausziehen mit Alkohol ein in Wasser leicht löslicher Rückstand, der aus dem zweifach sauren Salz $C_6H_4 < \begin{matrix} PO\ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ CO\ OK \end{matrix} + H_2O$. besteht.

Dies Salz krystallisirt aus Wasser in langen, verfilzten Nadeln und geht beim Erwärmen mit Eisessig in das übersaure Salz über. Ebenso entsteht dieses, wenn man die Lösung des zweifach sauren Salzes mit verdünnter Salzsäure versetzt.

VII. Para-Tolylphosphin.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3\ (1) \\ PH_2\ (4). \end{matrix}$$

Als der zweckmässigste Weg zur Darstellung des Tolylphosphins konnte nach den Erfahrungen, die bei dem Phenylphosphin gemacht wurden, nur die trockene Destillation der paratolylphosphinigen Säure in Betracht

kommen, bei welcher voraussichtlich Tolylphosphin und Tolylphosphinsäure entstehen mussten.

Zu diesem Ende wurden 100 Gr. Paratolylphosphorchlorür mit Wasser zersetzt, die ausgeschiedene Säure, ohne dass sie vorher umkrystallisirt wurde, in Alkohol gelöst und diese Lösung der Destillation unterworfen. So lange noch Alkohol vorhanden, stösst die Flüssigkeit heftig und schäumt stark, so dass das Einlegen eines Stückchens mit Platindraht beschwerten Bimmsteins nothwendig ist. Als bei dieser Destillation das Thermometer eine Temperatur von 120° C. anzeigte, machte sich der Geruch des Phosphins bemerkbar, ohne dass jedoch irgendwelche Mengen dieser Verbindung überdestillirten.

Erst als das Thermometer die Temperatur von 180° C. anzeigte, wurde das Destillat reichlich, die Reaktion lebhaft, und es ging ohne weiteres Erhitzen die grösste Menge des Tolylphosphins über. Erst zum Schlusse wurde wieder etwas erwärmt, um die Zersetzung zu Ende zu führen, und zwar so lange bis eine Probe des Destillates den Geruch des Phosphins zu verlieren begann. Die ganze Operation wurde im Kohlensäurestrome vorgenommen. Den Verlauf der Reaktion gibt folgende Gleichung:

$$3\,C_7\,H_7\,PO_2\,H_2 = 2\,C_7\,H_7\,PO_3\,H_2 + C_7\,H_7\,PH_2.$$

Die Ausbeute an Phosphin durch diese Reaktion ist, wie ersichtlich, eine sehr geringe. In der That bleibt sie noch hinter der theoretischen zurück.

Aus dem im Kölbchen bleibenden Rückstand, der eine glasige Masse ist und aus Paratolylphosphinsäure und Metaphosphorsäure besteht, kann erstere, wie ich schon erwähnt habe, durch Krystallisation aus wässeriger Lösung gewonnen werden.

Das erhaltene Destillat besteht aus zwei Schichten. Die schwerere ist Wasser, die leichtere, ein Gemenge des Phosphins mit Toluol, welch letzteres durch nicht zu vermeidende Ueberhitzung und Spaltung der gebildeten Tolylphosphinsäure entstanden war.

Die beiden Schichten wurden mittelst eines Scheidetrichters getrennt, die das Phosphin enthaltende mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf im Kohlensäurestrome fraktionirt.

Das Paratolylphosphin siedet bei 178° C. (uncorr.) und wird beim Abkühlen bei — 7° C. fest und krystallinisch. Es schmilzt bei + 4° C. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es eine farblose Flüssigkeit von furchtbarem Geruch (gleich dem des Phenylphosphins), verursacht Kopfschmerzen und Nasenbluten. An der Luft oxydirt es sich energisch unter starkem Erhitzen, das sich beim Behandeln mit Salpetersäure bis zum Entzünden steigert. Das Phosphin muss in einer Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt werden.

Bei der Oxydation an der Luft erstarrt das Phosphin, indem es in paratolylphosphinige Säure übergeht. Durch zweimaliges Umkrystallisiren einer an der Luft oxydirten und dadurch erstarrten Menge von Tolylphosphin wurden die der paratolylphosphinigen Säure entsprechenden Krystalle erhalten, welche auch richtig zwischen 104—105° C. schmolzen.

Die Eigenschaften des von A. W. Hofmann dargestellten Benzylphosphins habe ich in der Einleitung schon angegeben. Die Verbindung ist dem Paratolylphosphin sehr ähnlich.

Das Paratolylphosphin löst sich weder im Wasser noch in concent. Salzsäure, doch addirt es leicht trockenen Jodwasserstoff. Trotzdem sich das Paratolylphosphin in Salzsäure nicht löst, entsteht doch auf Zusatz von Platinchlorid zu dem Gemisch beider ein gelber Niederschlag, der wahrscheinlich die Zusammensetzung $(C_7 H_7 PH_3 Cl)_2 Pt Cl_4$ besitzt.

Jodwasserstoffsäure vom sp. Gew. 1,7 führt das Phosphin in die Phosphoniumverbindung über, die sich als gelbes Pulver ausscheidet. Dieses ist unlöslich in Jodwasserstoffsäure von der eben angegebenen Concentration, löslich in ganz concentrirter rauchender Jodwasserstoffsäure.

Da mir keine grossen Mengen des Phosphins zu Gebote standen, zog ich es vor, statt das Phosphin selbst, das leichter in völlig reinem Zustande zu erhaltende Phosphoniumjodid zu analysiren.

Para-Tolyljodphosphonium.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\PH_2\end{matrix}.JH.$$

Es wurde dargestellt, indem das Phosphin in Jodwasserstoffsäure vom sp. Gew. 1,7 eingetragen wurde, wobei die Verbindung, wie schon oben angegeben, als schwach gelbes Pulver ausfällt. Dasselbe wurde auf Glaswolle gesammelt, auf einer Thonplatte im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und dann in ganz concentrirter rauchender Jodwasserstoffsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirt beim Abkühlen die Verbindung in breiten glänzenden Nadeln von weisser Farbe wieder aus. Die Krystalle unterzog ich, nachdem sie völlig auf einer Thonplatte im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet waren, der Analyse.

Jodbestimmung.

0,414 Gr. trockener Substanz lieferten 0,384 Gr. AgJ entsprechend 0,2075234 Gr. J.

Berechnet für:	gefunden
$C_7H_7PH_3J$.	
J = 50,39%.	J = 50,12%.

Das Paratolyljodphosphonium sublimirt in Würfeln, ähnlich denen des Phosphoniumjodids, und zwar in einem mit Kohlensäure gefülltem, geschlossenen Rohr bei ca. 340° C., bei welcher Temperatur es auch geschmolzen war. Es zerfliesst sehr leicht an der Luft, indem es begierig Wasser anzieht und sich damit in Jodwasserstoff und Tolylphosphin spaltet.

VIII. Xylylphosphorchlorür und dessen Derivate.

Um die allgemeine Anwendbarkeit der Chloraluminiumreaktion zur Darstellung aromatischer Phosphorchloride zu zeigen, führte ich auch Versuche mit Xylol und Cymol aus.

Ersteres war ein aus dem Steinkohlentheer gewonnenes Xylol, bei 137—140° C. siedend, also ein Gemenge von Meta- und Para-Xylol. Zur Reaktion wurde direkt dies Gemenge verwendet.

Xylylphosphorchlorür.

$C_8 H_9 P Cl_2$.

Die Verhältnisse der Reagentien, des Kohlenwasserstoffs zum Phosphorchlorür und Aluminiumchlorid, waren so wie zur Darstellung des Tolylphosphorchlorürs genommen worden, nämlich 150 Gr. Xylol, 200 Gr. Phosphorchlorür und 30 Gr. Chloraluminium. Auch in diesem Falle wurde 36 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hierbei entwichen Ströme von Salzsäure, und der Kolbeninhalt trennte sich schliesslich in zwei Schichten. Diese wurden getrennt und auf die schon beschriebene Art vor der Destillation behandelt. Es wurden 15—30 Gr. für angewandte 150 Gr. Xylol und 30 Gr. Chloraluminium an hochsiedendem Produkt gewonnen, das beim Fraktioniren im Kohlensäurestrome eine Fraktion von 260°—290° C. siedend lieferte, in dem das gebildete Xylylphosphorchlorür enthalten war. Dasselbe ist, so gewonnen, durch condensirte Kohlenwasserstoffe stark verunreinigt, doch zeigt es deutlich die Eigenschaften eines aromatischen Phosphorchlorürs. Es zersetzt sich unter heftiger Reaktion mit Wasser unter Bildung von Salzsäure und xylylphosphiniger Säure. Es addirt Chlor und verwandelt sich in einen gelben Krystallbrei, der das Xylylphosphortetrachlorid enthält. Der Siedepunkt des Xylylphosphorchlorürs

scheint bei 270° C. zu liegen. Es ist eine licht gelbe, durch etwas ausgeschiedenen Phosphor leicht trüb aussehende Flüssigkeit, die beim Abkühlen bis auf — 18° C. nicht erstarrt.

Das Entfernen der Kohlenwasserstoffe gelang nicht; es musste darum von einer Analyse des Chlorürs abgestanden werden.

Verhältnissmässig leicht kann aus dem Chlorür die xylylphosphinige Säure und aus dem Chlorid die Xylylphosphinsäure rein dargestellt werden.

Xylylphosphinige Säure.

$C_8 H_9 PO_2 H_2$.

Beim Zersetzen des Xylylphosphorchlorürs mit Wasser sinkt diese Säure, mit etwas Kohlenwasserstoff verunreinigt, als dunkles, nicht erstarrendes Oel zum Boden des Gefässes. Die überstehende Flüssigkeit kann leicht abgegossen werden. Das hinterbleibende Oel löst sich in wenig Alkohol; aus dieser Lösung krystallisirt die Säure dann im Vacuum über conc. Schwefelsäure, indem sich die ganze Masse in einen Brei von Krystallen verwandelt. Da die xylylphosphinige Säure in Aether verhältnissmässig schwerer löslich ist, als der verunreinigende Kohlenwasserstoff, wird letzterer unschwer von den Krystallen mit Aether abgewaschen. Die hinterbleibenden Krystalle stellen ein feines, weisses Pulver dar. Nach zweimaligem Umkrystallisiren desselben aus Alkohol erhält man die reine xylylphosphinige Säure in farblosen, flachen Nadeln, die zwischen 97° und 98° C. schmelzen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,2802 Gr. Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5774 Gr. CO_2 entsprechend
0,157473 Gr. C und 0,1658 Gr. H_2O entsprechend
0,0184 „ H.

Berechnet für $C_8 H_9 P Cl_2$	gefunden
C = 56,47.	56,20.
H = 6,47.	6,56.

Xylylphosphinsäure.

$C_8 H_9 PO(OH)_2$.

Das wenn auch noch unreine Xylylphosphortetrachlorid zersetzt sich unter heftiger Reaktion mit Wasser unter Bildung von Xylylphosphinsäure. Diese ist im Wasser sehr leicht löslich, und so ist der Weg zur Befreiung von dem dem Tetrachlorid anhaftenden Kohlenwasserstoff sehr einfach. Das Tetrachlorid wird in Wasser eingetragen, die Lösung zur völligen Zersetzung des erst gebildeten Oxychlorids eine Zeit lang zum Sieden erhitzt, von dem ungelöst gebliebenen gechlorten Kohlenwasserstoff abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schiesst dann die Xylylphosphinsäure in schönen weissen, verfilzten Nadeln an. Diese schmelzen bei 186—187° C. und lösen sich leicht in Alkohol und Aether. Aus diesen Lösungen sind die Krystalle glänzender als aus Wasser.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2132 Gr. Substanz gaben 0,4050 Gr. CO_2 entsprechend
0,11045 Gr. C und 0,1096 „ H_2O „
0,012177 „ H.

Berechnet für $C_8 H_9 PO(OH)_2$.	gefunden:
C = 51,62%.	C = 51,80%.
5,91%.	H = 5,70%.

Mit Cymol wurde die Reaction auch versucht und zwar in derselben Weise und mit Einhaltung derselben Verhältnisse wie bei Toluol und Xylol.

Es hinterblieben 14 Gramm Hochsiedendes, das für sich wieder fraktionirt, den Siedepunkt 300° C. zeigte. Es wurde bis auf — 10° C. abgekühlt, ohne zu erstarren. Um zu constatiren, dass dieses Produkt wenigstens zum Theil Cymylphosphorchlorür enthält, liess ich darauf Chlor einwirken. Unter Erwärmen wurde es aufgenommen und die Flüssigkeit verwandelte sich in eine von kleinen

Krystallen durchsetzte Masse, die sich mit Wasser unter lebhaftem Zischen und Salzsäureentwicklung zersetzte.

Der geringen Quantität und der bedeutenden Verunreinigungen wegen konnte die so gebildete Cymylphosphinsäure nicht gleich krystallisirt erhalten werden. Doch hatte sich der eingedunstete Rückstand, eine zähe klebrige Masse, nach längerem Stehen mit Krystallen durchsetzt, die sich in Ammoniak oder Natriumcarbonat leicht unter Zurücklassung des verunreinigenden Oeles lösten.

Es hatte sich also sicher bei der Reaktion Cymylphosphorchlorür gebildet.